



Aplicação de um Novo Processo Homogéneo de Foto-Fenton Solar usando Complexos de Ferro(III) com Ligandos Orgânicos na Degradação do Antibiótico Oxitetraciclina Administrado em Aquacultura

Daniel Birra Queirós

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente

2013

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Professora Doutora Maria Teresa Borges (Orientadora)

Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutor Vítor Vilar (Co-Orientador)

Investigador Auxiliar LSRE, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Mestre João Henrique Pereira (Co-Orientador)

LSRE, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições sem as quais não seria possível realizar este trabalho:

À Professora Maria Teresa Borges, pela orientação, compreensão, exigência, dedicação e, acima de tudo, pela disponibilidade e motivação demonstradas, além de ter sempre acreditado nas minhas capacidades. Ao Doutor Vítor Vilar, pela exigência, persistência e incentivo no trabalho realizado. Ao Mestre João Pereira, pela disponibilidade, persistência e paciência para esclarecer todo o tipo de dúvidas e pelo constante acompanhamento de todo o trabalho laboratorial.

À FEUP e ao DEQ, pelas infraestruturas disponibilizadas para a realização deste trabalho, e especificamente ao LSRE, laboratório associado que providenciou o material necessário para a realização da componente prática deste trabalho.

Ao projecto multidisciplinar “AQUAPHOTOBIO - Solar Photocatalytic Degradation of Antibiotics: Chemical, Ecotoxicological and Biodegradability Assessment”, financiado pela Universidade do Porto, no âmbito dos Projetos Pluridisciplinares de Iniciação à Investigação - IJUP11.

Ao CIMAR, pela cedência do efluente para a realização deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório, que ajudaram sempre que possível, tanto em algumas análises e procedimentos, bem como no ambiente amigoso, alegre e trabalhador que proporcionaram ao longo de todos estes meses.

Por último, e acima de tudo, gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram mais no campo pessoal: a toda a minha família, que sempre me apoiou e me motivou; à minha namorada, por todo o apoio, compreensão e motivação; e a todos os meus amigos e colegas, pelo apoio e pelos momentos de descontração necessários para ultrapassar as dificuldades encontradas ao longo deste último ano.

Resumo

O contínuo aumento da população mundial obriga a uma maior procura e, consequentemente, a um maior consumo dos 'stocks' de peixe existentes. No entanto, existe atualmente uma sobreexploração desses 'stocks', o que permite considerar a aquacultura como uma solução válida e sustentável para o aumento da produção piscícola. Esta atividade tem vindo a ser intensificada e cresce de modo gradual, fornecendo já cerca de 40% do peixe consumido em todo o mundo. A nível nacional, há também uma aposta na aquacultura, apoiada pelo facto de Portugal apresentar a maior taxa de consumo de peixe da União Europeia.

Os antibióticos administrados em aquacultura para tratamento ou prevenção de doenças infecciosas constituem uma grande preocupação atual dado o impacto negativo no ecossistema envolvente resultante da descarga de efluentes com estes antibióticos ainda presentes. Atualmente, não há métodos de tratamento viáveis para degradar estes antibióticos, exceto a adsorção por carvão ativado que, no entanto, apresenta grandes desvantagens. Os processos avançados de oxidação (POAs) são cada vez mais usados no tratamento de efluentes dada a sua capacidade de remover compostos não biodegradáveis, incluindo antibióticos como os usados em aquacultura. Entre os POAs, destaca-se o processo de foto-Fenton, dadas as elevadas velocidades de reação e o uso da luz solar como fonte de radiação UV.

A eficiência de um novo processo homogéneo alternativo de foto-Fenton, utilizando oxalato de ferro (III) e citrato de ferro (III), foi testada em soluções de 20 mg L⁻¹ do antibiótico oxitetraciclina (OTC) em diferentes condições experimentais. Foi estudada a influência de parâmetros como pH, temperatura, radiação, além da presença de iões em solução e ácidos húmicos. Após otimização do processo, procedeu-se à aplicação deste numa amostra de efluente de truticultura. A degradação da OTC foi seguida através de análise por HPLC e a mineralização do composto foi medida através da concentração de carbono orgânico dissolvido, num analisador de TOC-TC-TN. As concentrações de H₂O₂ e de ferro foram também monitorizadas ao longo das experiências.

Definiu-se 2 mg L⁻¹ como a concentração ótima de ferro (III) visto esta corresponder ao limite imposto na legislação Portuguesa para a descarga em massas de água. A eficiência do processo testado é maior à medida que aumenta a acidez da solução, para ambos os complexos. Em água desionizada, a OTC é degradada em poucos minutos e atinge taxas de mineralização de 55% com o Fe(III)-Ox e 50% com o Fe(III)-Cit, a pH 5,0. Este foi o pH definido para testar os outros parâmetros de modo

a que se aproximasse mais do pH mais neutro evidenciado pelos efluentes de truticultura. Assim, verificou-se que as constantes cinéticas de degradação da OTC são beneficiadas a temperaturas de reação mais elevadas, bem como a menores intensidades de radiação. Por fim, com o Fe(III)-Ox, a presença de iões em solução não proporciona grandes interferências no processo, ao contrário dos ácidos húmicos, que inibem a degradação da OTC. Além disso, a mineralização da OTC na presença de ácidos húmicos apresenta valores de cerca de 30% sendo que as concentrações de H_2O_2 e de ferro, no fim da reacção, são inferiores às verificadas no caso da ausência deste interferente.

Experiências com um efluente de truticultura evidenciaram uma maior eficiência na remoção da OTC com o oxalato de ferro (III) dadas as maiores velocidades de degradação obtidas. No entanto, com o citrato de ferro (III), verificam-se maiores taxas de mineralização do antibiótico pelo que este será o complexo mais adequado para a aplicação deste novo processo homogêneo no tratamento de um efluente de truticultura seguido de tratamento biológico.

Abstract

Aquaculture practice is expanding all over the globe. The continuous increase in world population requires a greater demand and consequently, a higher consumption of existing fish stocks. However, these stocks are nowadays being overexploited which allows us to consider aquaculture as a valid and sustainable solution for the increase of fish production. This activity has been intensified and has been growing gradually, supplying already about 40% of fish consumed worldwide. Nationally, there is also an investment in aquaculture, supported by the fact that Portugal has the highest rate of fish consumption from the European Union.

Antibiotics administered in aquaculture for the treatment or prevention of infectious diseases are a major current concern due to the negative impact on the surrounding ecosystem resulting from the discharge of effluents with these antibiotics still present. Advanced Oxidation Processes (AOPs) utilization is increasing in effluent treatment due to their ability to remove non-biodegradable contaminants, including antibiotics like those used in aquaculture. Among AOPs, photo-Fenton stands out, given the high reaction kinetics and the use of sunlight as a source of UV radiation.

The efficiency of a new homogeneous alternative photo-Fenton process, using iron (III) oxalate and iron (III) citrate, was tested with solutions containing 20 mg L⁻¹ of the antibiotic oxytetracycline (OTC). The influence of parameters such as pH, temperature, radiation and the presence of salts in solution and humic acids were studied. After the process optimization, we proceeded with its application in a trout farm effluent. OTC degradation was followed by HPLC analysis and OTC mineralization was determined through dissolved organic carbon concentration, using a TOC-TC-TN analyzer. Iron and H₂O₂ concentrations were also measured and monitored throughout the experiments.

It was defined 2 mg L⁻¹ as the optimum iron (III) concentration as it corresponds to the limit value imposed by Portuguese legislation for iron discharge into water bodies. The tested photo-Fenton process efficiency increases as solution acidity decreases. In deionized water, OTC is degraded in a few minutes and it reaches 55% mineralization rates with Fe(III)-Ox and 50% with Fe(III)-Cit, at pH 5.0. This was the pH value set to test the other parameters so that the conditions were similar to the ones evidenced by trout farming effluents, which present more neutral pH values. Thus, higher OTC degradation rates were confirmed at higher temperatures, as well as at lower radiation intensities. Using Fe(III)-Ox, salts in solution didn't interfere in the process whereas humic acids presence result in a slower OTC degradation.

Furthermore, OTC mineralization reaches approximately 30% in the presence of humic acids. Besides, lower H_2O_2 and iron concentrations were observed at the end of the reaction when compared to the ones obtained in the absence of any of these interferents.

Experiments using a trout farm effluent show a higher efficiency in the degradation of OTC using Fe(III)-Ox, given the higher OTC degradation rates obtained. Nonetheless, higher mineralization rates are obtained with Fe(III)-Cit which leads to consider this as the most suitable complex to be used in case of this new homogeneous process application followed by a biological treatment.

Índice

Resumo.....	iv
Abstract	vi
Índice de Figuras:	x
Índice de Tabelas:.....	xii
Abreviaturas e Símbolos:	xiv
1 - Introdução.....	1
1.1 – Enquadramento do trabalho realizado	1
1.2 – Aquacultura e Ambiente	3
1.2.1 - Situação Mundial, Europeia e Nacional da Aquacultura.....	3
1.2.2 - Regimes de produção aquícola e suas implicações ambientais.....	8
1.2.3 - Utilização de antibióticos em piscicultura e problemas associados	13
1.2.4 - Legislação Aplicável.....	20
1.3 - POAs (Processos de Oxidação Avançados).....	22
1.3.1 - Características gerais e aplicação.....	22
1.3.2 - Processo de Fenton/Foto-Fenton	24
1.4 – Objetivos	30
2 - Material e Métodos.....	31
2.1 - Reagentes.....	31
2.2 – Métodos Analíticos.....	32
2.3 - Instalações experimentais.....	34
2.3.1 - Suntest	34
2.3.2 - Instalação-piloto.....	35
2.4 - Efluente testado.....	37
2.5 - Procedimento experimental	38
2.5.1 – Fotólise da OTC.....	38
2.5.2 - Testes Preliminares de Solubilidade da OTC e do Ferro (II)	39
2.5.3 - Oxidação por Foto-Fenton convencional	39
2.5.4 - Oxidação por Foto-Fenton com oxalato de Fe (III)	40
2.5.5 - Oxidação por Foto-Fenton com citrato de Fe (III)	42
2.5.6 - Ensaio com efluente de triticultura.....	44

3. Resultados e discussão	45
3.1 – Fotólise da OTC.....	45
3.2 - Testes Preliminares de Solubilidade da OTC e do Ferro (II)	46
3.3 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton convencional (Fe II)	48
3.4 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton com oxalato de Fe (III)	50
3.4.1 - Influência da concentração de Ferro (III)	50
3.4.2 - Influência do pH inicial	51
3.4.3 - Influência da Temperatura	52
3.4.4 - Influência da Radiação	54
3.4.5 - Influência do tipo de íons em solução.....	55
3.4.6 - Influência de ácidos húmicos em solução.....	57
3.4.7 - Ensaio em Instalação-piloto com CPC com radiação solar	58
3.5 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton com citrato de Fe (III)	60
3.5.1 - Influência do pH inicial	60
3.5.2 - Influência da Temperatura.....	62
3.6 - Ensaios com Efluente de Truticultura	64
4. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro	67
4.1. Conclusões.....	67
4.2. Perspetivas de Trabalho Futuro	69
5. Bibliografia	71
Webgrafia.....	75
Anexos	77
A – Legislação Aplicável.....	77
B – Constantes cinéticas de degradação da OTC	78

Índice de Figuras:

Figura 1: Evolução da produção de aquacultura e das capturas da pesca entre 1950 e 2010 [FAO, 2012]	4
Figura 2: Produção de aquacultura na UE por tipo de produto [UE, 2012]	5
Figura 3: Exemplo de uma truticultura modelo, em Kongeås, Dinamarca [Jokumsen & Svendsen, 2010]	12
Figura 4: Truticultura do Minho - Paredes de Coura (http://www.jorgefao.com.pt/index.php/atividade-politica/354-aquacultura-no-alto-minho - consultado a 21 de Maio de 2013)	13
Figura 5: Possíveis caminhos e destinos finais no ambiente dos antibióticos veterinários [Sarmah et al., 2006]	14
Figura 6: Estrutura molecular da OTC	15
Figura 7: Especiação da OTC (adaptado de Jiao <i>et al.</i> , 2008)	19
Figura 8: Classificação dos POAs existentes [Álvarez, 2009]	24
Figura 9: Aspeto da instalação à escala laboratorial utilizada: (a) vista geral da instalação; (b) simulador de radiação solar com o fotoreactor dentro da área de exposição da radiação; (c) fotoreactor	35
Figura 10: Instalação-piloto com CPC (a) vista de frente, (b) vista de trás	36
Figura 11: Resultados da fotólise da OTC a pH 7,5, temperatura de 25 °C e radiação de 500 W m ⁻² . Perfis da concentração de OTC e COD observados ao longo da experiência.....	45
Figura 12: Diagrama de especiação da OTC (adaptado de Jiao et al., 2008).....	46
Figura 13: Perfis da concentração de COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH = 3,0; ● pH = 4,0; ▲ pH = 5,0) a diferentes pH iniciais de solução, utilizando 2 mg L ⁻¹ de FeSO ₄	48
Figura 14: Resultados da degradação da OTC utilizando diferentes concentrações iniciais de oxalato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (▼ 1.0 mg L ⁻¹ ; ▲ 2.0 mg L ⁻¹ ; ● 2,5 mg L ⁻¹ ; ■ 5,0 mg L ⁻¹)	50
Figura 15: Resultados da degradação da OTC a vários pH iniciais da reacção, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH não ajustado ~ 4,0; ● pH = 5,0; ▲ pH = 5,5 ▼ pH = 6,0; + Ox → adição de ácido oxálico)	52
Figura 16: Resultados da degradação da OTC a diferentes temperaturas da reacção, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂	

consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $T = 10$ °C; ● $T = 25$ °C; ▲ $T = 35$ °C; + OA → adição de ácido oxálico).....	53
Figura 17: Resultados da degradação da OTC a diferentes intensidades de radiação, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $I = 250$ W m ⁻² ; ● $I = 375$ W m ⁻² ; ▲ $I = 500$ W m ⁻²).....	55
Figura 18: Resultados da degradação da OTC na presença de diferentes iões em solução, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III) e 1 g L ⁻¹ de cada ião, a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ sem iões; ● cloretos; ▼ carbonatos; ♦ sulfatos; ■ nitratos) ..	56
Figura 19: Resultados da degradação da OTC na presença de ácidos húmicos (18 mL), utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ sem ácidos húmicos; ● com ácidos húmicos)	57
Figura 20: Comparação dos resultados da degradação da OTC no Suntest e na instalação-piloto com CPC, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III), a um pH inicial de 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ Radiação solar natural; ● Radiação solar simulada - Suntest)	58
Figura 21: Resultados da degradação da OTC a vários pH iniciais da reacção, utilizando 2 mg L ⁻¹ de citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH não ajustado ~ 3,6; ● pH = 5,0).....	60
Figura 22: Resultados da degradação da OTC a várias temperaturas da reacção, utilizando 2 mg L ⁻¹ de citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $T = 10$ °C; ● $T = 25$ °C)	62
Figura 23: Resultados da degradação da OTC num efluente de truticultura, a diferentes pH iniciais da reacção, utilizando 2 mg L ⁻¹ de oxalato de ferro (III) e citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H ₂ O ₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (oxalato: ■ pH não ajustado ~ 4,0, ● pH = 5,0; citrato: ▲ pH não ajustado ~ 4,8, ▼ pH = 5,0).....	64

Índice de Tabelas:

Tabela 1: Top 10 dos maiores produtores de aquacultura a nível mundial, no ano de 2010 – quantidade em toneladas de peso vivo e respetiva percentagem do total mundial [adaptado de FAO, 2012. Incluem-se na designação de aquacultura peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios e afins; excluem-se plantas aquáticas]]	5
Tabela 2: Top 10 de espécies produzidas em aquacultura na União Europeia (adaptado de UE, 2012)	6
Tabela 3: Estabelecimentos de aquacultura em Portugal [INE, 2011]	7
Tabela 4: Principais espécies produzidas em aquacultura de água doce, em Portugal [INE, 2011]	7

Abreviaturas e Símbolos:

<i>Abreviatura/símbolo</i>	<i>Significado</i>
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigênio
CPC	Coletor Parabólico Composto
DGAV	Direção-Geral de Alimentação e Veterinária
EMA	‘European Medicines Agency’
FAO	‘Food and Agriculture Organization’
HPLC	‘High-Performance Liquid Chromatography’
ISO	‘International Organization for Standardization’
LOD	‘Limit Of Detection’
LOQ	‘Limit Of Quantification’
OD	Oxigênio Dissolvido
OTC	Oxitetraciclina
POA	Processos de Oxidação Avançados
SST	Sólidos Suspensos Totais
UE	União Europeia
UV	Ultra-Violeta

1 - Introdução

1.1 – Enquadramento do trabalho realizado

O contínuo aumento da população mundial obriga a uma maior procura e, consequentemente, a um maior consumo dos stocks de peixe existentes. No entanto, existe atualmente uma sobreexploração desses stocks, o que permite considerar a aquacultura uma solução válida e sustentável para o aumento da produção piscícola. Esta atividade tem vindo a ser intensificada e cresce de modo gradual, fornecendo já cerca de 40% do peixe consumido em todo o mundo. A nível nacional, há também uma aposta na aquacultura, apoiada pelo facto de Portugal apresentar a maior taxa de consumo de peixe da União Europeia [Sapkota *et al.*, 2008; Cole *et al.*, 2009; Esteban & Crilly, 2012; FAO, 2012].

Os antibióticos fornecidos em aquacultura para tratamento ou prevenção de doenças infecciosas, entre os quais se inclui a oxitetraciclina (OTC), constituem uma grande preocupação atual dado o impacto negativo no ecossistema envolvente resultante da descarga de efluentes com estes contaminantes ainda presentes [Serrano, 2005; Sarmah *et al.*, 2006; Kummerer, 2009; Burridge *et al.*, 2010; Jeong *et al.*, 2010; Hughes & Rose, 2011]. À semelhança do que acontece noutras situações (como é o caso dos efluentes industriais), os processos convencionais de tratamento de efluentes não têm capacidade para tratar poluentes orgânicos não biodegradáveis como os antibióticos [Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. A Literatura refere apenas a adsorção destes contaminantes por carvão ativado, no entanto, este processo apresenta ainda várias desvantagens [Aitcheson *et al.*, 2000; Snyder *et al.*, 2007; Noga, 2010].

Os processos avançados de oxidação (PAOs) são cada vez mais usados no tratamento de efluentes complexos dada a sua capacidade de remover compostos não biodegradáveis, incluindo os antibióticos [Andreozzi *et al.*, 1999; Raj & Quen, 2005; Malato *et al.*, 2009; Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. Entre os PAOs, destaca-se o processo de foto-Fenton, dadas as elevadas velocidades de reação e o uso da luz solar como fonte de radiação ultra-violeta (UV) [Galvez & Malato, 2003; Nogueira *et al.*, 2007; Gogate & Pandit, 2004; Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. Já foi verificado que o processo de foto-Fenton leva a uma redução da toxicidade antes da mineralização total do contaminante que se quer degradar, facto que permite propôr o processo de foto-Fenton (tal como os POA em geral) como pré-tratamento para o tratamento biológico de águas residuais tóxicas já que a perda de toxicidade é, normalmente,

acompanhada de um aumento de biodegradabilidade do efluente tratado [Malato *et al.*, 2009].

Contudo, a aplicação deste processo a efluentes de truticultura é dificultada pelo pH elevado destes, face ao pH óptimo (2,8) da reacção de foto-Fenton [Malato *et al.*, 2009; Batista & Nogueira, 2012], e pela presença de possíveis e diversos interferentes, tais como sais em solução ou ácidos húmicos [Lindsey & Tarr, 2000; Jiao *et al.*, 2008; Zapata *et al.*, 2009]. No presente trabalho, foi testada a aplicação de um processo homogéneo alternativo de foto-Fenton de modo a estudar o efeito da substituição da fonte de ferro e da presença de diversos iões e ácidos húmicos na reacção de foto-Fenton, de modo a conhecer e melhorar o desempenho deste processo quando aplicado a efluentes reais contaminados por antibióticos, como é o caso de efluentes de aquacultura.

Relativamente à estrutura deste estudo, este encontra-se dividido em 5 capítulos, descritos seguidamente de forma sucinta.

Primeiramente, é feita uma introdução geral à situação atual da aquacultura (em especial, da truticultura) bem como às suas implicações ambientais. Posteriormente, é focada a questão do uso de antibióticos em aquacultura, incluindo os problemas inerentes e soluções para o seu tratamento, além de ser referida a legislação existente aplicável. São depois abordados os Processos de Oxidação Avançados (POAs) e particularmente o processo de foto-Fenton, aplicado ao tratamento do antibiótico testado (OTC). Finalmente apresentam-se os objetivos pretendidos para o trabalho.

No segundo capítulo, são descritos os materiais e métodos utilizados nas várias experiências realizadas. São apresentados os métodos analíticos e instalações experimentais utilizadas, o efluente real testado e ainda os procedimentos experimentais seguidos para cada tipo de experiência ou grupo de parâmetros testados.

No terceiro capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos, além de uma discussão dos mesmos após comparação com informação encontrada na Literatura.

O quarto capítulo engloba as conclusões do trabalho realizado, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros dentro da área.

No quinto e último capítulo, é apresentada a Bibliografia e Webgrafia consultadas e que suportaram o trabalho realizado.

1.2 – Aquacultura e Ambiente

1.2.1 - Situação Mundial, Europeia e Nacional da Aquacultura

A aquacultura é uma atividade que compreende a criação de organismos aquáticos, em água doce, salobra ou salgada, sob condições controladas/semi-controladas, estando os organismos sujeitos a diversas operações (alimentação, medicação e reprodução controlada) de modo a otimizar a sua produção [Rigos & Troisi, 2005; Sapkota *et al.*, 2008].

A criação de organismos aquáticos é uma atividade ancestral. No entanto, é cada vez maior a sua preponderância a nível mundial, o que, apesar dos seus benefícios, também apresenta vários riscos. A explosão da aquacultura surgiu por volta da década de 1960 devido a uma melhoria em vários parâmetros de cultura como a qualidade da água, controlo de doenças e melhor nutrição, além da seleção e manipulação de espécies através da hibridação e até modificações genéticas para obter produtos alimentares de melhor qualidade [Sapkota *et al.*, 2008; Cole *et al.*, 2009].

O rápido crescimento demográfico observado durante o século XX originou uma maior procura por produtos aquáticos, principalmente peixes ósseos e marisco, que correspondem atualmente a, pelo menos 20% das proteínas animais ingeridas por aproximadamente 56% da população mundial [Sapkota *et al.*, 2008]. Contudo, as capturas de peixe por parte de países pertencentes à União Europeia (UE) têm vindo a diminuir lentamente desde 1993. No entanto, apesar de uma menor quantidade de ‘stocks’ disponíveis, o consumo de peixe na UE continua a aumentar devido a uma maior procura derivada do contínuo aumento da população europeia. De modo a manter este elevado nível de consumo, e dada a sobreexploração dos ‘stocks’ existentes, a UE necessita de importar peixe, o que pode não ser a melhor opção a longo prazo a nível económico. Todo este paradigma de diminuição de capturas e aumento das importações permite encontrar na aquacultura uma solução válida e sustentável para o aumento da produção piscícola e também para satisfazer o crescente consumo de peixe na UE. A prática da aquacultura tem vindo a ser intensificada, crescendo e expandindo-se gradualmente (figura 1), e fornece aproximadamente 40% do peixe consumido em todo o mundo [Cole *et al.*, 2009; Esteban & Crilly, 2012; FAO, 2012].

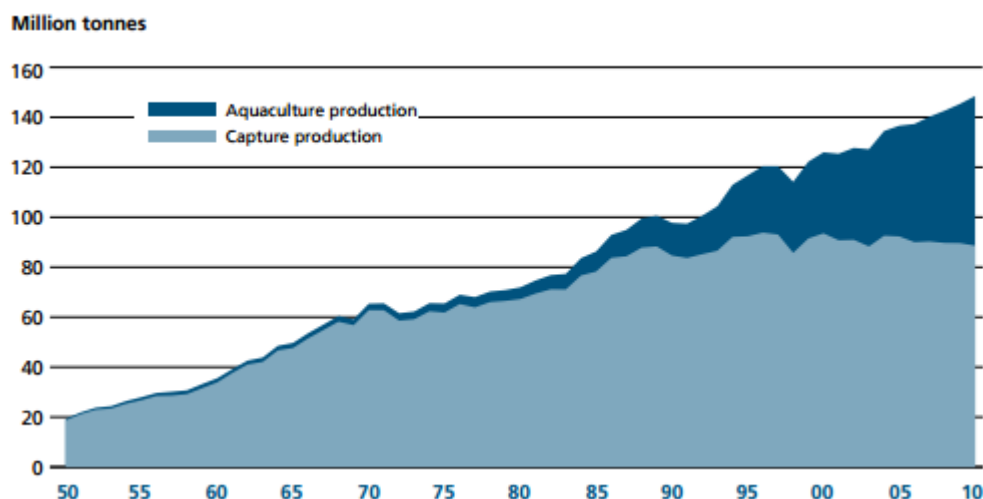


Figura 1: Evolução da produção de aquacultura e das capturas da pesca entre 1950 e 2010 [FAO, 2012]

Na Europa, a produção de aquacultura aproxima-se das 1,3 milhões de toneladas, o que representa já 20,4% do volume total de produção pesqueira na União Europeia [UE, 2012]. A tabela 1 ilustra a dimensão global da aquacultura existindo países de vários continentes presentes no top 10 de maiores produtores de aquacultura a nível mundial. Os países asiáticos são dominantes, com a China como principal produtora, com 61,35% da produção mundial. Realce ainda para a Noruega, o único país europeu presente neste top 10 mundial, que é responsável apenas por 1,68% da produção mundial da aquacultura [FAO, 2012].

Tabela 1: Top 10 dos maiores produtores de aquacultura a nível mundial, no ano de 2010 –quantidade em toneladas de peso vivo e respetiva percentagem do total mundial [adaptado de FAO, 2012. Incluem-se na designação de aquacultura peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios e afins; excluem-se plantas aquáticas]

País	Toneladas (peso vivo)	% total mundial
China	36 734 215	61,35
Índia	4 648 851	7,76
Vietname	2 671 800	4,46
Indonésia	2 304 828	3,85
Bangladesh	1 308 515	2,19
Tailândia	1 286 122	2,15
Noruega	1 008 010	1,68
Egito	919 585	1,54
Myanmar	850 697	1,42
Filipinas	744 695	1,24
Outros	7 395 281	12,35
Total	59 872 600	100

Considerando uma distribuição por ambientes aquáticos a nível mundial, mais de metade da produção de aquacultura ocorre em ambientes de água doce, tais como tanques de terra, lagos ou rios [Hughes & Rose, 2011], referindo-se especialmente a espécies piscícolas. No que diz respeito à Europa, a figura 2 mostra que os moluscos e crustáceos representam a maior percentagem de produção em aquacultura por tipo de produto. Há também uma maior produção de aquacultura em ambientes marinhos do que em água doce; no entanto, esta última atividade está muito mais espalhada pela Europa e é praticada em todos os países europeus [FEAP, 2011; UE, 2012].

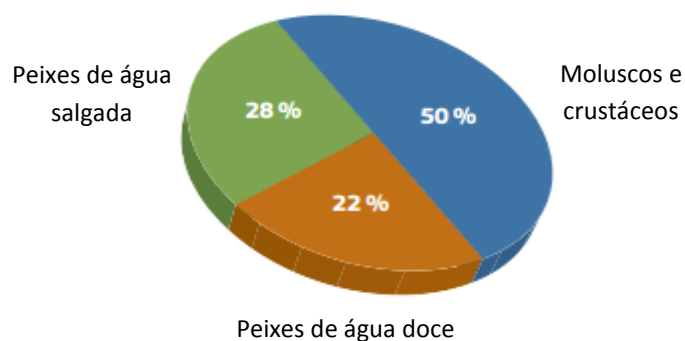


Figura 2: Produção de aquacultura na UE por tipo de produto [UE, 2012]

A análise da tabela 2 também permite constatar que *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) é a espécie de água doce mais produzida em aquacultura, representando 15% da quantidade em peso vivo de todas as espécies produzidas em

aquacultura a nível europeu, estando acima de peixes como o salmão, a dourada e o robalo [EU, 2012]. Focando apenas a água doce, a truta arco-íris é responsável por 74% de toda a produção de aquacultura europeia, seguida pela carpa (20%) [FEAP, 2011].

Tabela 2: Top 10 de espécies produzidas em aquacultura na União Europeia (adaptado de UE, 2012)

Espécie	Quantidade (toneladas de peso vivo)	% quantidade total
<i>Mytilus edulis</i>	315 171	24
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	199 905	15
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	179 041	14
<i>Salmo salar</i>	157 647	12
<i>Crassostrea gigas</i>	106 065	8
<i>Sparus aurata</i>	96 278	7
<i>Cyprinus carpio</i>	70 761	5
<i>Dicentrarchus labrax</i>	57 478	4
<i>Venerupis philippinarum</i>	34 406	3
<i>Scophthalmus maximus</i>	9 019	1

No caso particular de Portugal, a produção em aquacultura tem vindo a aumentar ao longo dos últimos anos. Em 2010, houve uma produção de 8013 toneladas, o que correspondeu a um rendimento de 46462 mil euros, verificando-se um aumento de 0,2% na produção e de 5,0% a nível de lucro em relação ao ano de 2009 [INE, 2011]. Esta aposta nacional na aquacultura justifica-se, não só pelas razões mencionadas acima, mas também pelo facto de Portugal apresentar a maior taxa de consumo de peixe (61,6 kg *per capita*) da UE [Esteban & Crilly, 2012].

Algumas estatísticas relativas à aquacultura em Portugal são apresentadas nas tabelas 3 e 4, onde se pode verificar um aumento de estabelecimentos licenciados em aquacultura para 1516, em 2010, apesar da redução de cerca de 9% em termos de área total relativamente ao ano anterior. A tabela 3 permite-nos observar que 36 dos estabelecimentos de aquacultura licenciados em Portugal são de água doce e que todos estes apresentam um regime de exploração exclusivamente intensivo. Também se verifica que, enquanto a produção em águas salobras e marinhas mantém uma tendência de crescimento, a produção em água doce mantém-se constante, continuando a truta a ser a única espécie produzida neste tipo de ambiente aquático [INE, 2011].

Tabela 3: Estabelecimentos de aquacultura em Portugal [INE, 2011]

Tipo de estabelecimento e regime de exploração		Total		Pisciculturas e molusciculturas			
		n°	ha	Águas doces		Águas salobras e marinhas	
				n°	ha	n°	ha
Licenciados							
Total	2009	1 525	1 822	36	38	1 489	1 783
	2010	1 561	1 658	36	36	1 525	1 622
Tipo de estabelecimento							
Unidade de reprodução		8	11	8	10	0	0
Unidade de engorda		1 553	1 647	28	26	1 525	1 622
Tanque		136	1 031	27	25	109	1 006
Viveiro		1 393	531	0	0	1 393	531
Flutuante		24	85	1	0	23	85
Regime de exploração							
Extensivo		1 391	747	0	0	1 391	747
Intensivo		48	182	36	36	12	146
Semi-intensivo		124	730	0	0	124	730
Estabelecimentos Ativos com Produção (p)							
Total	2009	1 453	1 409	10	9	1 443	1 399
	2010	1 467	1 146	5	4	1 462	1 142
Tipo de estabelecimento							
Unidade de reprodução		3	4	2	4	1	0
Unidade de engorda		1 464	1 142	3	0	1 461	1 142
Tanque		61	539	2	0	59	539
Viveiro		1 384	527	0	0	1 384	527
Flutuante		19	76	1	0	18	76
Regime de exploração							
Extensivo		1 365	646	0	0	1 365	646
Intensivo		13	135	5	4	8	131
Semi-intensivo		89	365	0	0	89	365

(p) - Incluem-se todos os estabelecimentos que se encontram em laboração, mesmo que a sua atividade não contribua para a produção final, ex.: repovoamento

Como é possível constatar pela tabela 4, a truta é o único espécime produzido em água doce, tendo sido a truta arco-íris produzida numa quantidade muito superior (949 toneladas) à da truta comum (1 tonelada) em 2010 [INE, 2011]. Estes valores são iguais aos referentes ao regime intensivo, visto este ser o regime de exploração exclusivo no caso de aquacultura em água doce [INE, 2011], como foi mencionado acima.

Tabela 4: Principais espécies produzidas em aquacultura de água doce, em Portugal [INE, 2011]

Principais espécies		Águas doces, salobras e marinhas							
		Total		Extensivo		Intensivo		Semi-intensivo	
		t	1000 Euros	t	1000 Euros	t	1000 Euros	t	1000 Euros
Portugal	2009	7 993	44 262	3 750	23 834	2 572	11 896	1 671	8 531
	2010	8 013	46 462	3 283	19 496	3 686	21 126	1 044	5 840
Águas doces		951	2 206	0	0	951	2 206	0	0
Truta arco-íris		949	2 200	0	0	949	2 200	0	0
Truta comum		1	6	0	0	1	6	0	0

Dada a prevalência da truta (principalmente, a truta arco-íris) na produção de aquacultura atual, tanto a nível nacional como europeu, descrevem-se a seguir e de forma sucinta, as suas características mais importantes. As trutas arco-íris são salmonídeos que, geralmente, são classificados como sendo de água doce apesar de passarem 18 a 30 meses no oceano antes de se tornarem adultas e voltarem ao local de onde são provenientes para se reproduzirem [Blier *et al.*, 2010]. Uma truta arco-íris adulta pesa, normalmente, 2-3 kg, podendo atingir, no entanto, os 25,4 kg, 120 cm de comprimento e viver até aos 11 anos. A sua presença tem maior predominância nas

regiões mais temperadas do globo mas encontram-se distribuídas por todos os continentes (exceto a Antártida), vivendo nas zonas mais altas e frias dos rios [Blair *et al.*, 2010; FAO, 2011].

Em aquacultura, esta espécie é normalmente produzida em sistemas abertos, com densidades de 1,8 kg/l/min de caudal em tanques tipo 'raceways', estrutura onde é maioritariamente produzida [Blair *et al.*, 2010]. As condições ótimas para o crescimento desta espécie exigem temperaturas de 13-15 °C (crescem, porém, em águas com temperaturas entre os 10°C e os 18°C) e temperatura da água entre 7 e 18°C para uma melhor alimentação (maior apetite) [FAO, 2011]. Acrescentam-se à temperatura o pH e o oxigénio dissolvido (OD), dois fatores que estão correlacionados já que a quantidade ótima de OD depende da temperatura da água. Também o estado de desenvolvimento da truta afeta os níveis de OD que é necessário manter na água. De modo geral, o intervalo normal do pH da água varia entre os 6,5 e os 8,0 e a quantidade necessária de OD situa-se por volta dos 5-6 mg L⁻¹ para truta-miúda e 4-5 mg L⁻¹ para grupos de trutas mais velhas [FAO, 2011].

1.2.2 - Regimes de produção aquícola e suas implicações ambientais

Conforme referido anteriormente, a aquacultura pode ser realizada em água doce, água salobra ou água salina. Relativamente à piscicultura e, ainda mais especificamente, à truticultura, uma das atividades de maior expressão em aquacultura na Europa, esta é feita principalmente em água doce.

Do ponto de vista ambiental, a prática da aquacultura tem aspectos positivos, pois pode ajudar a diminuir a dependência do consumo de peixe proveniente de reservatórios naturais existentes e a conservar geneticamente espécies ameaçadas, além de também produzir iscos e 'stocks' de peixes para pesca recreacional/desportiva. Ajuda ainda a criar empregos direta e indirectamente como resultado da escala industrial que a aquacultura já atingiu [Hochheimer, 2003]. Além disso, a aquacultura também proporciona outros benefícios ambientais indirectos, como a conversão de resíduos agrícolas em proteína de alta qualidade para os peixes, e a utilização das lamas retiradas dos tanques como fertilizantes, melhorando a qualidade do solo em terrenos cultivados [Cole *et al.*, 2009].

Apesar dos benefícios em prol da alimentação e da conservação de espécies, a aquacultura apresenta desvantagens relacionadas com o potencial risco para a saúde humana e com as consequências ecológicas desta atividade. Os efeitos negativos a nível ecológico incluem poluição orgânica e elevadas concentrações de nutrientes (essencialmente azoto e fósforo) nos seus efluentes, que podem levar a

fenómenos de eutrofização uma vez descarregados no meio natural. Todos os fatores negativos mencionados anteriormente contribuem para a ocorrência de 'blooms' de algas e para a diminuição do oxigénio dissolvido, resultando numa menor qualidade da água e na destruição de habitats [Sarmah *et al.*, 2006; Cole *et al.*, 2009].

No entanto, a aquacultura tem que ser vista como uma atividade cuja produtividade depende da modificação do espaço envolvente de modo a otimizar as operações aí decorrentes, levando à conversão de habitats e à criação de programas de controlo e monitorização das relações predador-presa [Serrano, 2005; Cole *et al.*, 2009].

Os sistemas de aquacultura podem ser muito variados, apresentando vários graus de intensificação e, por isso, de produção e concentração de componentes residuais nos efluentes, o que resulta numa grande diversidade nas características das suas águas residuais [Summerfelt, 2003]. A tabela 5 apresenta valores obtidos por vários autores relativamente a diversos parâmetros físico-químicos avaliados em efluentes de truticultura. Estes efluentes apresentam valores de pH próximos da neutralidade, tanto à entrada como à saída da instalação, situando-se um pouco acima ou pouco abaixo de pH 7,0. Os intervalos de temperatura também vão de encontro aos valores ideais para crescimento da truta e não se verifica uma grande quantidade de interferentes. Observam-se, na grande maioria, baixas concentrações de sólidos suspensos totais (SST), uma quantidade quase inexistente de fósforo na forma de PO_4^{3-} e uma concentração de azoto total que está presente, na sua grande maioria, na forma de azoto inorgânico, mais propriamente NH_4^+ , produto metabólico excretado pelos peixes.

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos de águas à entrada e à saída de truticulturas

	Regime aberto						Regime fechado	
Parâmetros	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
<i>pH</i>	6,5	6,3	7,3	7,8	ND	ND	ND	ND
<i>Temp (°C)</i>	13,2	13,5	8,5-13,5	8,5-14	ND	ND	ND	ND
<i>SST (mg L⁻¹)</i>	1,3	1,8	0-1,5	4,1-6,2	2,70	1,76	0,91	1,47
<i>CQO</i>	ND	ND	ND	ND	7,00	5,30	1,11	3,88
<i>Carbono (mg L⁻¹)</i>	<i>CBO</i>	1,1	2,0	0-2,0	0,5-1,8	2,41	1,52	1,12
	<i>COT</i>	ND	ND	ND	ND	2,71	2,45	ND
	<i>COD</i>	ND	ND	1,1-2,7	1,5-3,8	ND	ND	ND
<i>Azoto (mg L⁻¹)</i>	<i>N_{Total}</i>	ND	ND	ND	ND	5,12	5,22	7,32
	<i>N_{Inorgânico}</i>	1,14	1,42	ND	ND	162,18	34,22	7,17
<i>PO₄-P (mg L⁻¹)</i>	0,012	0,098	ND	ND	31,31	31,62	0,004	0,037
<i>Autor</i>	1		2		3		4	

1 – Boaventura *et al.* (1997) - dados truticultura A; 2 – Maillard *et al.* (2005) – dados truticultura C; 3 – Sindilariu *et al.* (2007) – dados à saída do 'raceway'; 4 – Sindilariu *et al.* (2009)
 ND → Não Determinado

De uma forma simplificada, pode dizer-se que os regimes de produção de um estabelecimento de aquacultura podem variar entre um regime extensivo ou intensivo. No primeiro caso, e considerando apenas sistemas de piscicultura em água doce, os tanques de terra ("ponds") são tratados de forma "a favorecer o desenvolvimento da fauna aquática a um rendimento superior ao do ecossistema natural" [UE, 2012]. Neste tipo de aquacultura, a densidade de peixes em produção é baixa e a alimentação é natural (podendo ser fornecido um complemento alimentar, resultando daí uma aquacultura semi-intensiva), sendo a gestão da água e a biodiversidade preservadas. No caso de um regime intensivo, os peixes são cultivados em grandes densidades e alimentados artificialmente até atingirem um tamanho a partir do qual possam ser comercializados [Rodgers & Furones, 2009; UE, 2012]. A aquacultura intensiva propicia um maior nível poluição ambiental pelo que, para prevenir ou apenas remediar esta situação, efluentes provenientes deste regime de aquacultura devem ser sujeitos a tratamento mecânico (sistemas de filtração para remoção de sólidos) e biológico (sistemas de filtração biológicos para remoção de matéria orgânica e de nutrientes, aproveitando o metabolismo das bactérias heterotróficas e de bactérias oxidantes do nitrito e nitrato) antes da descarga [FAO, 2011].

Os regimes de utilização da água em vigor em aquacultura intensiva, ou seja, se o sistema implementado é um sistema aberto ou um sistema com recirculação

(parcial ou total) da água, têm sido alvo de vários estudos e discussão pois estão inevitavelmente ligados à produção de efluentes e à poluição aquática. No caso dos sistemas abertos em água doce, o escoamento é contínuo e os tanques são alimentados pela água do rio a montante, sendo esta restituída a jusante após pouco (ou mesmo nenhum) tratamento, conforme será referido mais à frente [UE, 2012]. Por questões técnicas e económicas, o tratamento mecânico é o tratamento mais comum em sistemas de circuito aberto. Muitas das truticulturas convencionais integravam apenas uma unidade de remoção de sólidos, ou seja, sedimentação e/ou 'screening' (separação de material particulado em várias gamas de tamanho das partículas). Posteriormente, nos meados da década de 1990, de modo a respeitar os limites de descarga regulamentados, a remoção de sólidos passou a ser combinada com o processamento das lamas produzidas no desenrolar do processo, incluindo a sua separação e o seu espessamento [Cripps & Bergheim, 2000; Bergheim & Brinker, 2003; Piedrahita, 2003].

Para permitir o aumento da produção e obviar ao uso excessivo de água e à poluição, surgiram sistemas "fechados" de produção que correspondem a sistemas com recirculação, em que a água é reciclada após tratamento adequado, para poder voltar a entrar nos tanques [UE, 2012]. Os sistemas de recirculação têm vindo a ser desenvolvidos e otimizados de forma a cumprir certas restrições ambientais no que diz respeito ao acesso limitado à água. Atualmente, já existem sistemas em que são consumidos entre 0,1 a 1 m³/kg alimento (recirculação convencional) ou até menos de 0,1 m³/kg alimento (recirculação de nova geração), valores bem menores que os 1-50 m³/kg alimento dos sistemas de simples reutilização e muito inferiores aos mais de 50 m³/kg alimento verificados em circuitos abertos [Martins *et al.*, 2010]. Os sistemas com recirculação incluem, além dos métodos de tratamento aplicados aos sistemas de circuito aberto, a biofiltração [Piedrahita, 2003] e a desinfecção por ozono ou UV [De la Cruz *et al.*, 2012].

Ambos os sistemas (aberto e com recirculação) apresentam os seus prós e contras, sendo que os sistemas com recirculação permitem um menor consumo de água, maiores oportunidades de tratamento de resíduos e reciclagem de nutrientes, além de melhores condições de higiene, prevenção e controlo de doenças, poluição biológica e redução do impacto visual no ambiente envolvente [Martins *et al.*, 2010]. As razões pelas quais estes sistemas são ainda pouco adotados e representam ainda uma pequena parte da produção da aquacultura atual (especialmente em água doce) devem-se aos altos investimentos iniciais necessários, o que exige grandes unidades de produção e elevadas densidades de peixe de modo a compensar os investimentos efetuados. A recirculação num sistema de aquacultura propicia um menor fluxo de

água residual (10 a 100x) mas mais concentrado (10 a 100x), quando comparado com um sistema aberto, o que permite um tratamento do efluente final mais fácil e menos dispendioso [Piedrahita, 2003; Martins *et al.*, 2010; Badiola *et al.*, 2012].

A implementação destes sistemas de recirculação em aquacultura, incluindo truticulturas, visa uma sustentabilidade ambiental através de melhorias no processo e/ou otimizações de certos parâmetros bem como uma diversificação do sistema de produção. O desenvolvimento actual dos sistemas de recirculação leva a crer que estes serão, no futuro, o tipo de sistemas predominantes, senão exclusivos, nos sistemas de tratamento aplicados nas aquaculturas, o que está já a verificar-se na Dinamarca [Piedrahita, 2003; d'orbcastel *et al.*, 2009; Jokumsen & Svendsen, 2010; FEAP, 2011]. Com efeito, as truticulturas dinamarquesas seguem um novo modelo de desenvolvimento - truticulturas modelo (figura 3) -, que inclui uma reestruturação de truticulturas que funcionem em circuito aberto de modo a reduzir o consumo de água por kg de peixe consumido, estando também incluído o cumprimento de regulamentação ambiental mais rígida. Atualmente, já não é permitida a construção de truticulturas em circuito aberto na Dinamarca, sendo que o regime de recirculação já é responsável por mais de 10% das trutas produzidas em aquacultura neste país. Este novo modelo procura cumprir normas como: um valor máximo de alimento para os peixes, um limite definido da quantidade de água gasta na instalação, entre outros factores relacionados com os limites de descarga de antibióticos ou aditivos químicos, nutrientes, matéria orgânica e suspensa, incluindo até o nível de saturação do oxigénio à saída da truticultura [Jokumsen & Svendsen, 2010].



Figura 3: Exemplo de uma truticultura modelo, em Kongeåens, Dinamarca [Jokumsen & Svendsen, 2010]

No panorama nacional, todas as truticulturas existentes ainda funcionam num sistema de circuito aberto e todos os estabelecimentos licenciados produzem espécies apenas em água doce e apresentam um regime de exploração exclusivamente intensivo [INE, 2011]. A figura 4 mostra a Truticultura do Minho, uma das maiores estruturas aquícolas nacionais, que se dedica à produção intensiva de truta, exclusivamente em água doce. Foi a instalação pioneira na produção de trutas, iniciando a sua atividade em 1968, possuindo atualmente uma área de 12500 m² e uma capacidade de produção entre 500 a 600 toneladas/ano, [http://www.esb.ucp.pt/pescado/truti.htm – consultado a 6 de Junho de 2013].

Relativamente às características dos efluentes de truticulturas portuguesas, Boaventura *et al.* (1997) observaram que estes apresentavam valores de pH próximos da neutralidade, não se verificando uma grande concentração de interferentes (tabela 5). Assim, os efluentes continham baixas concentrações de SST, uma quantidade quase inexistente de fósforo na forma de PO₄³⁻ e uma baixa concentração de azoto inorgânico, estando este em maioria na forma de NO₃⁻.



Figura 4: Truticultura do Minho - Paredes de Coura (http://www.jorgefao.com.pt/index.php/atividade-politica/354-aquacultura-no-alto-minho - consultado a 21 de Maio de 2013)

1.2.3 - Utilização de antibióticos em piscicultura e problemas associados

Os produtos farmacêuticos têm um papel importante, não só na saúde humana, mas também na produção animal (figura 5), sendo maioritariamente utilizados com fins profiláticos e terapêuticos, ou seja, no tratamento sistémico de infeções bacterianas [Cabello, 2006; Sarmah *et al.*, 2006; Kummerer, 2009]. Às espécies produzidas em aquacultura, são também administrados produtos farmacêuticos de modo a tratar ou prevenir doenças infecciosas, gerir processos reprodutivos e controlar doenças não infecciosas, inibindo o crescimento de microorganismos, tais como bactérias ou fungos [Serrano, 2005; Sarmah *et al.*, 2006; Kummerer, 2009; Jeong *et al.*, 2010]. Entre os

fármacos administrados em aquacultura, os antibióticos têm sido alvo de maiores preocupações já que a produção de um efluente com a presença destes compostos químicos tem um impacto negativo no ecossistema envolvente [Sarmah *et al.*, 2006; Hughes & Rose, 2011].

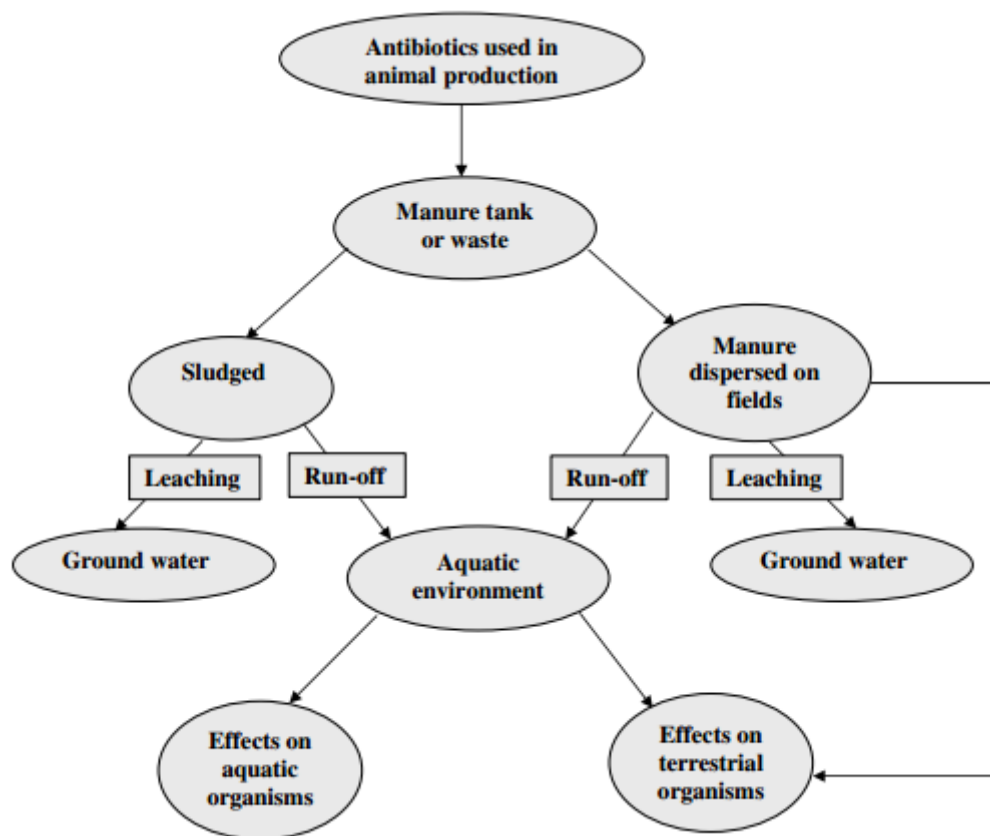


Figura 5: Possíveis caminhos e destinos finais no ambiente dos antibióticos veterinários [Sarmah *et al.*, 2006]

Anualmente, é estimado que sejam usados entre 100.000 a 200.000 toneladas de antibióticos a nível global [Jeong *et al.*, 2010] sendo que, no ano de 2009, 50% da produção anual de antibióticos nos Estados Unidos da América tinha como destino a agricultura e práticas de aquacultura, sendo a saúde humana o destino da outra metade [Kummerer, 2009].

De acordo com a Federação Europeia de Produtores Aquícolas (FEAP), os antibióticos mais usados em aquacultura são a oxitetraciclina (OTC) (figura 6), o ácido oxolínico e a flumequina, além de serem utilizados em variadas espécies de peixe [FEAP, 2009]. O seu elevado e recorrente uso a nível mundial é referido por Sapkota *et al.* (2008) e FEAP (2009), verificando-se que 92,3% dos 15 maiores produtores mundiais de aquacultura utilizam a OTC [Sapkota *et al.*, 2008; FEAP, 2009].

A baixa toxicidade da OTC para os peixes e a sua eficiência num largo espectro de aplicação têm resultado no seu uso exagerado, reduzindo a sua eficiência. Tal

como no caso de outros antibióticos, a OTC também tem gerado bastante preocupação relativamente ao risco potencial de desenvolvimento de genes bacterianos resistentes aos antibióticos, que vai aumentando com o crescente uso destes fármacos [Serrano, 2005; Burrige *et al.*, 2010]. Apesar de ser um antibiótico de largo espectro, a OTC pode também ser usada como promotora do crescimento de várias espécies produzidas em aquacultura [Li *et al.*, 2008]. No entanto, este uso é legal apenas em certos países a nível mundial, não se verificando, por exemplo, na Europa, onde se encontra banido desde o dia 1 de Janeiro de 2006, seguindo o Regulamento 1831/2003/EC, relativo aos aditivos destinados à alimentação animal.

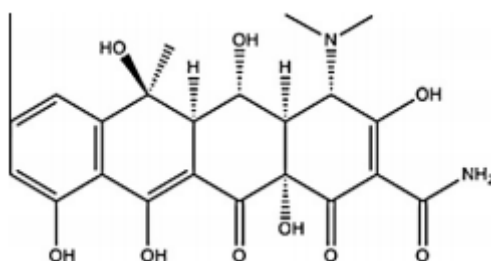


Figura 6: Estrutura molecular da OTC

As tetraciclina (grupo ao qual pertence a OTC) representam 41% do total de vendas de antibióticos para uso na produção animal nacional. Portugal apenas se situa atrás de Hungria e Espanha na distribuição de vendas de tetraciclina na Europa, o que mostra o elevado uso destes produtos profiláticos no panorama nacional [EMA, 2012].

1.2.3.1 – Modo de administração

Os antibióticos usados em piscicultura apresentam vários modos de administração, que podem variar com a espécie-alvo e possuem, cada um, as suas vantagens e desvantagens [Rodgers & Furones, 2009]. A administração do antibiótico por via oral, incorporado na alimentação dos indivíduos (alimento medicado) é o método mais comum em aquacultura [Benbrook, 2002]. Além deste, também a administração do antibiótico através de injeção direta nos peixes ou o tratamento por banho, em que os peixes são expostos a uma solução concentrada de antibiótico durante um curto período de tempo (menos de 24 horas), são dos mais utilizados em truticulturas [Rodgers & Furones, 2009]. O nível de adequação de cada método é ainda variável conforme o tipo de sistema de cultura implementado (circuito aberto ou com recirculação) [Noga, 2010].

O método de administração por injeção é viável apenas no caso de infeções mais perigosas e a sua aplicação é mais comum, não em locais de produção piscícola

em grande escala, mas sim individualmente, em peixes mais valiosos tais como reprodutores ou em espécies ornamentais, pois é logicamente bastante moroso e oneroso [Rodgers & Furones, 2009].

A administração por via oral, apesar de causar relativamente menos stress e de exigir o uso de uma menor quantidade de antibiótico, também apresenta as suas desvantagens, pois está dependente do facto de os peixes quererem comer, o que pode ser um problema em alturas de surtos de doenças. Neste caso, os peixes podem deixar de comer ou recusar o que lhes é fornecido devido ao sabor do medicamento presente na ração [Rodgers & Furones, 2009], havendo a alternativa de os privar de alimento durante 12 a 24 horas, o que pode aumentar a aceitação do alimento medicado pelo peixe. Contudo, esta 'solução' não deve usada regularmente, pois pode enfraquecer o peixe e torná-lo mais propício a contrair doenças [Noga, 2010].

Relativamente ao método de administração dos antibióticos por banho, este não é adequado para sistemas de cultura com recirculação ou sistemas de aquariologia que tenham filtros biológicos. Pelo contrário, este método deve ser aplicado em sistemas de circuito aberto, sendo que o banho de antibiótico é administrado aos peixes (geralmente, num intervalo de tempo inferior a 24 horas) num tanque à parte e/ou num tanque de cultura onde o fluxo de água foi parado, podendo ainda ser necessário arejamento adicional [Rodgers & Furones, 2009; Noga, 2010]. A administração de agentes antibacterianos por este método tem a vantagem de ser independente do comportamento alimentar do peixe e é especialmente adequado a peixes de pequenas dimensões [Samuelsen, 1997].

A dosagem de antibiótico administrado depende da quantidade de peixe existente nos tanques e da espécie produzida. Esta dosagem depende do nível original de ingrediente ativo por quilograma de peso corporal do peixe e o período de tratamento depende da doença específica que se quer tratar [Rodgers & Furones, 2009]. No caso da OTC, esta é normalmente administrada, por via oral, durante 10 dias (especificamente para salmonídeos, nos quais se inclui a truta arco-íris, a espécie mais cultivada em água doce), com doses de cerca de 1 g/100 kg de peixe/dia [Rodgers & Furones, 2009], 2,5-3,75 g/45 kg de peixe/dia [Benbrook, 2002] ou 55-83 mg/kg de massa corporal/dia [Noga, 2010]. Relativamente ao tratamento por banho, os peixes podem ser sujeitos a concentrações entre 10 a 50 mg L⁻¹ de OTC durante 1 hora (no caso de infeções bacterianas superficiais) ou de cerca de 20 mg L⁻¹ (no caso de bactérias mais suscetíveis), no mesmo período de tempo, repetindo-se este procedimento ao longo de 4 dias, no máximo [Noga, 2010].

1.2.3.2 – Destino final dos antibióticos e possibilidades de tratamento

Apesar de ser importante perceber melhor o comportamento dos antibióticos após administração e diminuir o risco, não só para a saúde humana e dos peixes, mas também os potenciais efeitos ecológicos negativos decorrentes do seu uso [Jeong *et al.*, 2010] são ainda poucas as referências existentes na literatura relativamente às concentrações de antibióticos normalmente encontradas em ambientes aquáticos, incluindo os locais de prática de aquacultura [Kummurer, 2009].

Relativamente à dinâmica do antibiótico após a sua administração aos peixes por via oral, temos: uma fração do medicamento não é ingerida, caindo diretamente para o fundo do tanque; outra fração não é absorvida durante a sua passagem pelo tubo digestivo, sendo libertado para o ambiente através das fezes; e por último, a restante fração do antibiótico absorvido é libertada através de excreção branquial, urinária ou numa forma não metabolizada [Pouliquen *et al.*, 2007]. Autores como Lalumera *et al.* (2004) referem que pelo menos 75% dos antibióticos ingeridos pelos peixes em sistemas de aquacultura são excretados (através das fezes) ou não ingeridos, ficando dispersos na água e acumulando-se nos sedimentos.

A maioria dos trabalhos efetuados até ao momento acerca do destino dos antibióticos usados em aquacultura monitoriza as concentrações destes num local específico (conforme o objeto de estudo) ou em vários alvos, tais como: o peixe produzido, a água do tanque onde o antibiótico é administrado, os sedimentos existentes no fundo do tanque, o biofiltro, além de vários pontos de amostragem a jusante do local de descarga no meio aquático. As amostras para estas medições são recolhidas durante um período de tempo que equivale ao intervalo de tempo em que, na realidade, os peixes são alimentados nos tanques de cultura, com alimento medicado [Bebak-Williams *et al.*, 2002].

Posteriormente, é comum medir-se novamente as concentrações do antibiótico administrado passados 21 dias após o fim do tratamento dos peixes, pois este período equivale ao tempo em que, normalmente, estes permanecem nos tanques, de modo a que o antibiótico tenha tempo de ser degradado/excretado para, finalmente, os peixes poderem ir para o mercado nas melhores condições de consumo. Especificamente para a OTC, esse período de tempo pode ser encurtado, no caso dos salmonídeos, variando entre os 7 dias, no mínimo, e os 21 dias referidos, no máximo [Bebak-Williams *et al.*, 2002].

Outra questão importante prende-se com a estabilidade dos agentes antibacterianos fornecidos. Esta depende da sua exposição (ou não) a vários factores, como luz/luminosidade, pH, oxigénio dissolvido e presença de bactérias, sendo que o

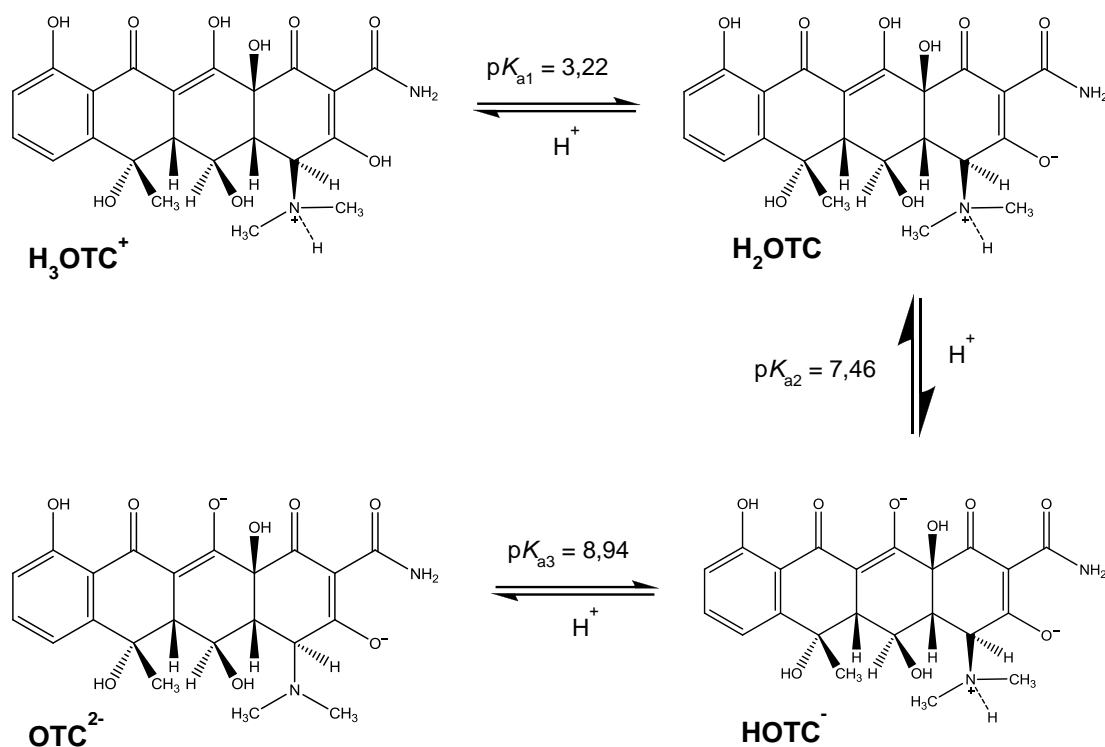
seu comportamento varia com o tipo de aquacultura que é praticada [Pouliquen *et al.*, 2007]. A fração de antibiótico que não é ingerida ou absorvida pode evidenciar quelatação com cátions divalentes, o que faz com que grande parte do antibiótico administrado se acumule na água dos tanques, nos biofiltros ou nos sedimentos, reduzindo a sua atividade e, conseqüentemente, a sua eficácia. Este comportamento é influenciado pela concentração de sais existentes e pelo pH do meio [Bebak-Williams *et al.*, 2002; Burrridge *et al.*, 2010].

Apesar da informação apresentada acima, não existe ainda consenso na literatura relativamente à quantidade de antibiótico excretado, nem quanto às percentagens deste que ficam em solução na água dos tanques ou adsorvidas nos sedimentos existentes nesses mesmos tanques.

Dada a sua importância em piscicultura, será brevemente abordada a persistência e degradação da OTC sob várias condições ambientais (naturais ou testadas e controladas experimentalmente). De realçar que este antibiótico pode apresentar uma biodisponibilidade muito baixa como acontece, por exemplo, na truta arco-íris, com um valor entre 7 a 9% [Bebak-Williams *et al.*, 2002]. Por outro lado, a degradação da OTC é mais rápida na água do que nos sedimentos, onde pode formar complexos com cátions divalentes, (Mg^{2+} e Ca^{2+} , por exemplo) persistindo ainda mais tempo nos sedimentos sem ser removida [Doi & Stoskopf, 2000].

Abordando especificamente a degradação da OTC em água doce, a simples presença da luz solar influencia bastante o processo, já que esta apresenta tempos de semi-vida muito inferiores sob luz solar ($t_{1/2} = 3,94$ dias) quando comparados com o controlo positivo feito no escuro ($t_{1/2} = 14,04$ dias) [Doi & Stoskopf, 2000].

A OTC apresenta vários pK_a e, conseqüentemente, várias espécies com diferentes cargas iónicas (figura 7) pelo que a sua estabilidade fotolítica e hidrolítica em água desionizada varia com o pH inicial da solução, diminuindo à medida que este aumenta [Jiao *et al.*, 2008]. Os valores seguintes comprovam-no visto que a OTC apresenta um tempo de semi-vida ($t_{1/2} = 46,36$ dias) bastante superior a $pH = 3,0$ quando comparado com o verificado a $pH 7,0$ ($t_{1/2} = 14,04$ dias) ou $pH 10,0$ ($t_{1/2} = 9,08$ dias) [Doi & Stoskopf, 2000].

Figura 7: Especiação da OTC (adaptado de Jiao *et al.*, 2008)

Relativamente à temperatura, esta exerce uma grande influência na degradação da OTC pois verifica-se que este antibiótico se degrada muito mais rapidamente a temperaturas altas ($t_{1/2} = 0,26$ dias, a 43°C e pH 7,0) do que a temperaturas baixas (4°C e pH 7,0), em que não foi observada qualquer degradação em 77 dias [Doi & Stoskopf, 2000].

Por último, verifica-se também que o oxigénio dissolvido na água não tem um efeito significativo na hidrólise e fotólise da OTC em água desionizada, segundo Pouliquen *et al.* (2007).

O grande problema atual no que diz respeito aos antibióticos usados em aquacultura prende-se, sobretudo, com a sua remoção. Normalmente, os sistemas intensivos com recirculação apresentam filtros biológicos e os antibióticos administrados numa fase anterior ao tratamento biológico podem acumular-se nos filtros, destruindo as bactérias nitrificantes e danificando, assim, o sistema. Nestas situações, é aplicado o tratamento por carvão activado, cuja elevada área de superfície permite adsorver medicamentos e outros químicos presentes na água antes de esta ser descarregada para o ambiente (ou reutilizada no sistema). Esta operação é normalmente efetuada após tratamento com ozono ou cloro para desinfecção da água. É ainda mencionada na Literatura a possibilidade de descarga da água residual com antibióticos após diluição apropriada, de modo a estar de acordo com os limites

de descarga em vigor, mas sem qualquer tipo de tratamento [Aitcheson *et al.*, 2000; Noga, 2010].

O uso do carvão ativado para remoção de antibióticos apresenta, no entanto, limitações. Nomeadamente, o facto de os antibióticos poderem competir por locais de adsorção no carvão com outros constituintes presentes nas águas (matéria orgânica, por exemplo), o que iria impedir a sua remoção e, conseqüentemente, levaria à descarga do efluente com uma concentração ainda prejudicial para o meio aquático recetor e possivelmente o ecossistema envolvente. Além disso, no caso de ser usada uma grande quantidade de antibióticos, a área de adsorção disponível para a quantidade de antibiótico existente em solução poderá não ser suficiente [Aitcheson *et al.*, 2000; Noga, 2010]. No entanto, o maior problema relativamente a este tratamento continua a ser o destino do carvão activado após a adsorção dos poluentes. Para este tipo de tratamento ser aplicado eficientemente e de forma contínua, é necessário que o carvão ativado seja constantemente substituído ou regenerado, o que implica gastos bastante elevados a nível energético. Este fator, juntamente com os custos de todo o processo, pode causar, indirectamente, maiores riscos ambientais do que as concentrações residuais de antibiótico que permaneceriam em solução caso o tratamento por carvão activado não fosse aplicado [Snyder *et al.*, 2007].

Do exposto, torna-se evidente a complexidade do problema e a falta de soluções adequadas a uma remoção ambientalmente aceitável dos antibióticos utilizados em piscicultura.

1.2.4 - Legislação Aplicável

A EMEA (European Medicines Agency) é a principal entidade reguladora da utilização de antibióticos em aquacultura a nível europeu. No entanto, o limite máximo de resíduos definido para cada substância pela Comissão Reguladora da UE (nº 37/2010) remete para o valor máximo de concentração de cada antibiótico que pode ser encontrado no corpo de um dado animal, não existindo informação especificamente direccionada para os valores-limite de antibiótico permitidos nos efluentes provenientes de atividades de aquacultura [UE, 2009]. No caso da OTC, por exemplo, é indicado que este antibiótico pode ser administrado a todas as espécies produzidas para posterior consumo, sendo discriminadas as concentrações máximas de OTC que são permitidas em vários órgãos ou fases do ciclo de vida do animal (exemplo: 100 µg/kg OTC no músculo; 600 µg/kg OTC nos rins, etc.). Outro relatório (da autoria da EMEA), além de mencionar também estes valores-limite, recomenda a

análise por HPLC como método de deteção e monitorização de resíduos do antibiótico nos animais [EMEA, 1995].

As várias directivas existentes na UE estão mais relacionadas com códigos comunitários relativos aos medicamentos veterinários [2004/28/CE] ou com requisitos zoossanitários aplicáveis aos animais de aquicultura e produtos derivados [2006/88/CE].

No caso nacional, a Direção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) disponibiliza, à semelhança da EMEA a nível europeu, uma lista dos medicamentos veterinários autorizados, onde está incluída a OTC. A legislação portuguesa relativa a antibióticos usados em aquicultura é baseada maioritariamente nas normas europeias, ou seja, as Diretivas referentes à União Europeia aplicam-se a Portugal, estando as mais importantes referenciadas no anexo **A**, juntamente com os Decretos-Lei aplicáveis a nível nacional. Também é referida a legislação mais importante relativa à qualidade da água em geral e valores-limite de emissão para descarga de águas residuais [DL 236/98, Diário da República].

1.3 - POAs (Processos de Oxidação Avançados)

1.3.1 - Características gerais e aplicação

No tratamento e descontaminação de águas residuais são usados processos físicos, químicos e biológicos que podem ser aplicados separadamente ou combinados, de forma a otimizar a eficiência global do tratamento. No entanto, estes tratamentos convencionais apresentam várias condicionantes e, especialmente os tratamentos biológicos, não são adequados para o tratamento de poluentes orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis existentes em certas águas residuais [Herney-Ramirez *et al.*, 2010].

Pelas razões mencionadas acima, surgiram então outras técnicas de oxidação química, entre elas, os Processos de Oxidação Avançados (POA), que ganharam popularidade nas últimas duas décadas, principalmente para o tratamento de efluentes industriais [Raj & Quen, 2005; Malato *et al.*, 2009]. Estes processos são caracterizados pela produção do radical hidroxilo (HO^\bullet), um poderoso oxidante não seletivo, que tem a capacidade de reagir com grande parte dos compostos orgânicos, e de eletrões hidratados (e^-_{aq}) ou átomos de hidrogénio (H^\bullet) que atuam como redutores [Jeong *et al.*, 2010]. O radical HO^\bullet apresenta um potencial de oxidação superior a muitas espécies oxidantes mais comuns, como o cloro, o ozono e o peróxido de hidrogénio (tabela 7), e apresenta elevadas constantes cinéticas, normalmente entre os 10^6 e os $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ em solução aquosa, que permitem degradar a maior parte dos compostos cerca de 1 milhão a 1 bilião de vezes mais rapidamente que os oxidantes convencionais, nos quais se insere, por exemplo, o ozono [Malato *et al.*, 2009].

O radical HO^\bullet pode reagir de variadas formas com os contaminantes orgânicos (antibióticos, pesticidas, etc.), incluindo abstração de átomos de hidrogénio (fenómeno verificado na reação de foto-Fenton), adição eletrofílica, transferência eletrónica e reações radical-radical.

Tabela 7: Potenciais de oxidação de diferentes espécies oxidantes [adaptado de Galvez & Malato, 2003]

Reagente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxilo (HO [•])	2,80
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,77
Dióxido de cloro	1,57
Cloro (gás)	1,36
Oxigénio	1,23
Hipoclorito	0,94
Iodo	0,54
Radical superóxido (O ₂ ^{•-})	-0,33

Através dos POAs procura-se a mineralização dos contaminantes a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos ou pelo menos a formação de compostos intermediários mais biodegradáveis e, por isso, menos perigosos [Andreozzi *et al.*, 1999]. Além da mineralização dos contaminantes, os POAs apresentam outras vantagens, tais como a oxidação destes compostos a baixas concentrações, a melhoria das propriedades organolépticas da água tratada e o baixo consumo de energia [Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. A versatilidade dos POAs deve-se às várias alternativas para produção do radical hidroxilo, o que permite ajustá-los à especificidade dos tratamentos pretendidos, conforme ilustrado na figura 8 [Gernjak *et al.*, 2003].

Os POAs podem ocorrer em condições de pressão e temperatura ambiente, bem como em condições de pressão e temperatura subcríticas. No primeiro caso, é possível distinguir os processos com ou sem catalisador presente. No caso do processo de Fenton, este está incluído nos processos com catalisador homogéneos, ou seja, ocorre em sistemas de uma só fase, com os catalisadores dissolvidos, ao contrário dos processos heterogéneos, em que o catalisador pode estar suspenso em solução ou fixo numa superfície [Álvarez, 2009; Malato *et al.*, 2009].

A principal desvantagem dos POA reside no elevado custo de operação e manutenção comparativamente ao tratamento biológico. Desta forma, processos fotocatalíticos com radiação solar (como por exemplo, foto-Fenton) têm sido cada vez mais estudados, visto que esta é uma energia renovável e sem custos [Raj & Quen, 2005].

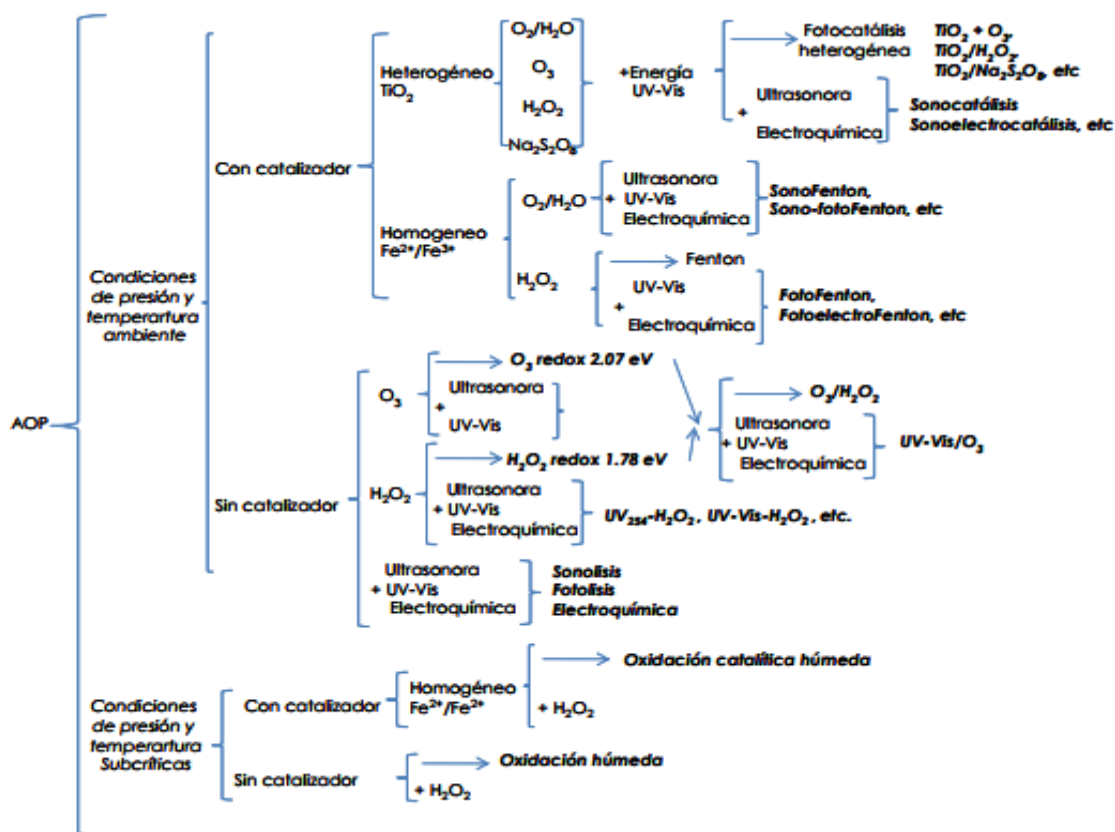
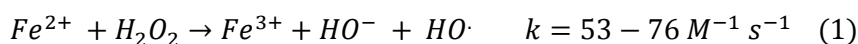


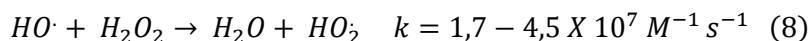
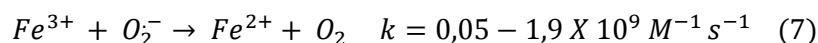
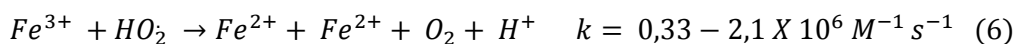
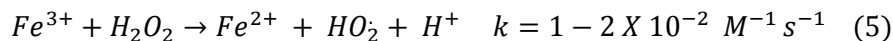
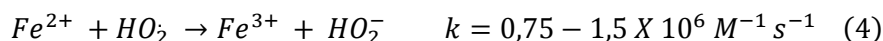
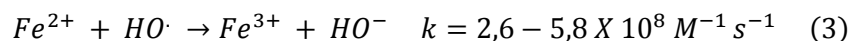
Figura 8: Classificação dos POAs existentes [Álvarez, 2009]

1.3.2 - Processo de Fenton/Foto-Fenton

O processo de Fenton (equação 1) compreende a utilização de um oxidante – peróxido de hidrogénio (H_2O_2) - e de um catalisador - ferro - em simultâneo, no escuro, levando à formação de radicais HO^\bullet e aumentando o potencial oxidante destes. Esta reacção consiste numa decomposição catalítica do H_2O_2 pelo ferro em meio ácido, sendo o ferro proveniente do complexo de ferro usado e cujo estado de oxidação (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) se pretende testar [Nogueira *et al.*, 2007; Sonntag, 2008; Pignatello *et al.*, 2006].



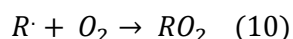
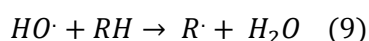
A utilização do H_2O_2 como principal agente oxidante é uma mais-valia a nível ambiental, já que este composto se decompõe naturalmente em água e oxigénio [Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. A reacção de equilíbrio entre as duas espécies de ferro, levando à formação de radicais hidroxilo, está traduzida nas equações abaixo descritas [Pignatello *et al.*, 2006; Malato *et al.*, 2009]. Se substituirmos o Fe^{2+} por Fe^{3+} , já estamos perante o chamado processo com reagente tipo-Fenton ('fenton-like process'), cujas reacções estão também ilustradas a seguir (equações 5-8) [Malato *et al.*, 2009]:



A regeneração do Fe^{2+} através do Fe^{3+} é considerada o passo limitante do ciclo catalítico do ferro (equações 5-7), no caso de este ser adicionado em pequenas quantidades [Malato *et al.*, 2009].

O aproveitamento da luz para tratamento de águas contaminadas já existe desde o início da década de 1970, sendo que as primeiras aplicações de fotodegradação homogênea consistiram no uso de luz UV (ultravioleta) aliada aos processos de UV/O₃ e UV/H₂O₂. Desta forma, o *processo de foto-Fenton* consiste num processo de oxidação na presença de radiação UV e iniciado pela presença do radical HO \cdot , sendo esta combinação normalmente usada na reação de foto-Fenton - UV/H₂O₂/Fe²⁺. Uma das vantagens da reação de foto-Fenton relativamente a outros processos fotoquímicos é exatamente a maior sensibilidade à luz, pois consegue absorver radiação UV até comprimentos de onda próximos dos 600 nm (inclui uma vasta gama da luz visível), o que corresponde a cerca de 35% da radiação solar [Galvez & Malato, 2003].

O aproveitamento da radiação no processo de Fenton aumenta a eficiência da reacção, pois leva à fotólise dos complexos de Fe (III) numa solução ácida, libertando cations de Fe (II), tal como referido na sequência de reacções acima. Esta foto-redução do Fe (III) para Fe (II) acelera o processo quando comparado com o Fenton, produzindo maiores quantidades de HO \cdot devido à reação do Fe (II) com o H₂O₂ [Gogate & Pandit, 2004; Herney-Ramirez *et al.*, 2010]. No caso do processo de foto-Fenton, ocorre a abstracção ('scavenging') de hidrogénio através de átomos de carbono alifáticos, gerando radicais orgânicos, o que permite, posteriormente, a adição de oxigénio molecular e a formação de radicais peróxido (equações 9-10) [Nogueira *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2009]:



Os possíveis caminhos e passos da reação de foto-Fenton estão sucintamente ilustrados na figura 9 [Gogate & Pandit, 2004].

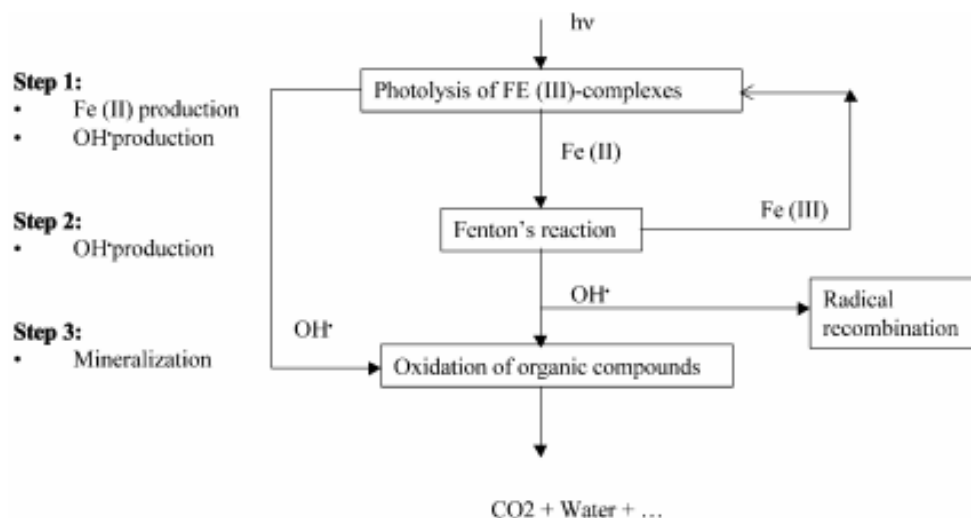
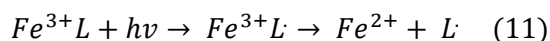


Figura 9: Possíveis caminhos e passos da reação de foto-Fenton [Gogate & Pandit, 2004]

No entanto, o processo de foto-Fenton convencional (utilizando Fe(II)), apresenta limitações. O pH ótimo para o tratamento por foto-Fenton tradicional é 2,8 sendo que a pH mais altos o ferro em solução tende a precipitar e deixa de estar disponível para reagir com o H₂O₂, não produzindo HO• necessário para oxidar o poluente orgânico e/ou recalcitrante [Malato *et al.*, 2009; Batista & Nogueira, 2012].

Assim, ao invés de se seguir o processo tradicional de foto-Fenton, será interessante aplicar um processo homogêneo alternativo de foto-Fenton, utilizando complexos de ferro no estado de oxidação +3 com ligandos orgânicos (equação 11), o que aumenta a solubilidade do ferro a pH mais altos. Exemplos desse tipo de complexos são o **oxalato de ferro (III)** e o **citrato de ferro (III)**, que também absorvem uma maior gama do espectro de luz UV visível, tirando maior partido da radiação solar natural ou artificial (no caso de ser usada uma lâmpada UV) [Pignatello *et al.*, 2006; Batista & Nogueira, 2012; Feng *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012]. Os complexos de ferro (III) possuem diferentes propriedades de absorção da luz, sendo que a reação apresentada abaixo pode ocorrer a diferentes comprimentos de onda, dependendo dos ligandos orgânicos utilizados testados [Pignatello *et al.*, 2006; Malato *et al.*, 2009]:



No caso do oxalato de ferro (III), este tem sido alvo de especial interesse dada a sua capacidade de ultrapassar a fase de 'lag' inicial da reação de foto-Fenton, aumentando a eficiência do processo. O único senão reside no custo do reagente visto

que o oxalato vai sendo consumido ao longo da reação, não havendo depois como manter catalisador em solução para continuar com a reação [Pignatello *et al.*, 2006; Malato *et al.*, 2009]. No caso do citrato de ferro (III), apesar da fotólise deste possuir um menor rendimento quântico, o complexo é menos tóxico, está mais rapidamente disponível e pode ser usado a pH mais ácidos que o oxalato de ferro (III) [Silva *et al.*, 2007].

Aplicando este novo processo de foto-Fenton, será possível trabalhar a valores de pH mais próximos da neutralidade evidenciado, por exemplo, pelos efluentes de truticultura [Boaventura *et al.*, 1997]; Maillard *et al.*, 2005] e não serão necessários passos tão intensivos de acidificação inicial e de neutralização posterior, permitindo assim degradar os antibióticos presentes com maior eficiência.

A aplicação deste processo necessita de ter em conta as características do efluente a tratar e os vários parâmetros que influenciam o processo: pH, temperatura, concentração de H_2O_2 , complexo de ferro utilizado e sua concentração, intensidade da radiação, salinidade e quantidade de matéria orgânica [Pignatello *et al.*, 2006; Malato *et al.*, 2009]. Daqui se percebe a importância da matriz em que a reação de foto-Fenton decorre pois a presença de interferentes em solução pode influenciar a sua eficiência.

Relativamente à influência da concentração de oxidante (H_2O_2), é necessário que se estabeleça um equilíbrio, ou seja, que se use uma concentração dentro de um certo intervalo, que não seja nem muito alta nem muito baixa. Na primeira situação, o H_2O_2 pode competir com os radicais hidroxilo, decompondo-se quando oxida o poluente e reduzindo a reatividade do HO^\bullet com o poluente. Por outro lado, uma concentração muito baixa de H_2O_2 pode levar a uma redução da cinética da reação de Fenton [Galvez & Malato, 2003; Huang *et al.*, 2012].

O aumento da temperatura beneficia a cinética da reação já que, a temperaturas mais elevadas, a regeneração de Fe^{3+} para Fe^{2+} (equações 5-7) é mais rápida, o que permite uma maior produção de radicais HO^\bullet . No entanto, a temperaturas demasiado elevadas, normalmente superiores a 50 °C, a eficiência do processo de foto-Fenton tende a diminuir devido à precipitação do ferro em solução, que é maior quanto maior for a temperatura a que a reação se desenrola. Também é necessário ter em conta a eficiência de consumo do H_2O_2 já que, a temperaturas mais elevadas, é consumido mais H_2O_2 para atingir o mesmo nível de mineralização, parâmetro avaliado através da presença de carbono orgânico presente em solução [Galvez & Malato, 2003; Zapata *et al.*, 2009].

A influência da irradiação na reação de foto-Fenton não foi ainda estudada em grande pormenor pelo que a informação existente até ao momento ainda é escassa. No entanto, e apesar de ainda pouco conclusiva, a Literatura indica-nos que há uma maior incidência de fotões, ou seja, maiores velocidades de reação, a menores valores de irradiação por unidade volume [Malato *et al.*, 2009].

A reação de foto-Fenton pode também ser fortemente influenciada pela presença de sais em solução/iões inorgânicos, normalmente encontrados tanto em águas doces como salinas [Pouliquen *et al.*, 2008]. Os aniões Cl^- e SO_4^{2-} podem diminuir a eficiência do processo de foto-Fenton através de vários fenómenos: por um lado, estes iões podem complexar com Fe^{2+} ou Fe^{3+} , e pelo outro, podem aprisionar ('scavenging') os radicais hidroxilo, levando à formação de iões inorgânicos menos reativos. Os radicais formados (Cl^\cdot e SO_4^\cdot) podem ter uma grande influência na degradação dos antibióticos devido a um menor poder oxidante em relação ao HO^\cdot , reduzindo assim a eficiência do processo [Galvez & Malato, 2003; Zapata *et al.*, 2009]. A concentração de iões inorgânicos, mesmo que estes não estejam inicialmente presentes em solução, aumenta à medida que os compostos orgânicos se vão decompondo ao longo da reação, o que leva normalmente ao aumento da concentração de ácidos inorgânicos e de iões de hidrogénio resultando numa diminuição do pH [Galvez & Malato, 2003; Malato *et al.*, 2009]. As espécies carbonatadas ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) também podem diminuir a eficiência do processo de foto-Fenton pois competem com os contaminantes orgânicos pelo radical HO^\cdot [Klamerth *et al.*, 2009].

No caso do nitrato (NO_3^-), este não terá uma influência tão negativa no processo de foto-Fenton já que não complexa com o ferro nem reage com os radicais HO^\cdot [De Laat *et al.*, 2004].

Também a presença de matéria orgânica pode influenciar a eficiência do processo de foto-Fenton. Dado o carácter não-seletivo do radical HO^\cdot , este pode reagir, por exemplo, com ácidos húmicos, resultando numa diminuição da cinética de degradação do contaminante em questão. Além disso, a eficiência da reação pode ainda ser afetada pela ligação da matéria orgânica ao ferro, impedindo uma degradação mais fácil dos contaminantes [Lindsey & Tarr, 2000; Jiao *et al.*, 2008].

Os CPCs são considerados a melhor opção para fotoreatores solares dada a sua aptidão eficiente para acumular radiação solar para diferentes tratamentos fotocatalíticos de águas [Malato *et al.*, 2004; Colina-Márquez *et al.*, 2010; Santos-González *et al.*, 2011]. As suas principais vantagens estão relacionadas com o uso eficiente da radiação solar, tanto direta como difusa, com a impossibilidade de

evaporação de possíveis compostos voláteis e com o facto de a água não aquecer muito no interior destes reatores. Além da elevada eficiência ótica, os CPCs também apresentam uma elevada eficiência quântica, já que não recebem um grande fluxo de fotões [Malato *et al.*, 2004].

Já foi verificado que o processo de foto-Fenton leva a uma redução da toxicidade antes da mineralização total do tóxico. Este fator permite que o processo de foto-Fenton (tal como os POA em geral) seja proposto como pré-tratamento para o tratamento biológico de águas residuais tóxicas já que a perda de toxicidade é, normalmente, acompanhada de um aumento de biodegradabilidade do efluente tratado [Malato *et al.*, 2009].

Além das desvantagens/limitações do processo de foto-Fenton mencionadas acima (relacionadas com a necessidade de acidificação), este apresenta também um outro problema, principalmente, no caso de se pretender uma mineralização total. Isto prende-se com o facto de os ácidos carboxílicos intermediários não poderem ser mais degradados a partir do momento em que formam complexos estáveis com o ferro, o que inibe a reação com o H_2O_2 [Malato *et al.*, 2009].

1.4 – Objetivos

Os antibióticos são utilizados em aquacultura com fins profiláticos e terapêuticos, ou seja, no tratamento sistémico de infeções bacterianas que afetam nomeadamente os peixes. Podem ser usadas concentrações elevadas sendo necessário o tratamento das águas residuais contaminadas antes da descarga no meio recetor. Contudo, os métodos de tratamento convencionais não permitem descontaminar com sucesso este tipo de poluentes. A utilização de Processos de Oxidação Avançados (POA) pode ser uma possibilidade, mas a sua aplicação a efluentes reais é ainda insatisfatória.

Sendo assim, o presente trabalho tem como finalidade principal estudar a possibilidade de aplicação de um novo processo homogéneo de foto-Fenton solar usando complexos de ferro (III) com ligandos orgânicos na degradação de oxitetraciclina (OTC), um antibiótico amplamente usado em aquacultura.

Para conseguir atingir este objectivo geral, foram estabelecidos os seguintes objectivos específicos:

- Avaliação preliminar da solubilidade e/ou degradação da OTC na presença de FeSO_4 em solução.
- Avaliação da possibilidade de utilização dos complexos oxalato de ferro (III) e citrato de ferro (III) de modo a testar a eficiência deste novo processo, após definição dos valores de concentração e pH óptimos para os dois complexos, além da avaliação do seu comportamento em diferentes condições experimentais.
- Posterior aplicação do processo em amostras de um efluente de uma truticultura do norte de Portugal para testar a eficiência deste processo de foto-Fenton na degradação dos antibióticos presentes, a pH mais próximos da neutralidade.
- Comparação da eficiência de degradação da OTC e de mineralização da mesma nas várias matrizes testadas (água desionizada e efluente de truticultura).

2 - Material e Métodos

2.1 - Reagentes

As experiências foram realizadas utilizando oxitetraciclina em ácido clorídrico (MM = 496,89 g/mol, CAS# 2058-46-0; Sigma-Aldrich). Nas reações de foto-Fenton, foram utilizados: sulfato de ferro (II) heptahidratado (Panreac; MM = 278,0157 g mol⁻¹), cloreto de ferro (III) hexahidratado (Merck; massa molar = 270,2967 g mol⁻¹), ácido oxálico dihidratado (VWR; massa molar = 126,07 g mol⁻¹), ácido cítrico monohidratado (VWR; pureza = 100%; massa molar = 210,14 g mol⁻¹), peróxido de hidrogénio (Quimitécnica SA, 50% (w/v); massa molar = 34,0147 g mol⁻¹; densidade = 1,10 g cm⁻³) e ácidos húmicos (Alfa Aesar; CAS: 1415-93-6).

A água desionizada foi obtida através de um sistema de osmose inversa (Panice[®]) e o pH das soluções foi ajustado com soluções diluídas de hidróxido de sódio (Merck; massa molar = 39,9971 g/mol) e de ácido sulfúrico (Pronalab; pureza = 96%, densidade = 1.84 g cm⁻³).

Os eluentes acetonitrilo, metanol e ácido oxálico, usados na análise por HPLC, foram obtidos na Merck.

Os compostos NaCl, MgSO₄.7H₂O, NaHCO₃ e KNO₃ foram todos de qualidade analítica.

2.2 – Métodos Analíticos

O pH e a temperatura foram medidos, ao longo da experiência, por um medidor VWR symphony - SB90M5, sendo que o pH das soluções era ajustado com hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

As concentrações de peróxido de hidrogénio foram avaliadas através do método colorimétrico (utilizando metavanadato) para leitura do peróxido de hidrogénio, adaptado de Nogueira *et al.* (2005).

As concentrações de Fe (II) e Fe (III) em solução foram obtidas através da metodologia de doseamento do ferro referenciada pela ISO [ISO 6332:1998], sendo as absorvâncias lidas a um comprimento de onda de 510 nm.

Todas as amostras analisadas foram filtradas com filtros de membrana de 0,45 µm (Nylon VWR), exceto as amostras para leitura da absorvância do H₂O₂.

As concentrações de oxitetraciclina foram determinadas por HPLC ('High-Performance Liquid Chromatography'), usando um Hitachi ELITE LaChrom (Merck-Hitach, Tóquio, Japão), equipado com uma bomba L-2130, um 'autosampler' L-2200, um forno para colunas L-2300 e um DAD ('Photodiode Array Detector') L-2455. A coluna de fase reversa usada foi a Purospher® RP-18e 125-4 (5 µm) (Merck), com a temperatura da câmara a 25°C. O detetor de luz UV foi definido a um comprimento de onda de 354 nm para a OTC. O equipamento foi operado em modo gradiente a um caudal de 0.8 mL min⁻¹ e o eluente consistiu numa mistura de acetonitrilo (fase móvel A), metanol (fase móvel B) e 0,01 M de solução aquosa de ácido oxálico (fase móvel C, previamente filtrado por um filtro de nylon de 0,20 µm e desgaseificado), sendo o volume de injeção de 20 µL. O programa de bombeamento para a corrida do gradiente foi a seguinte: t = 0 min (10:10:80), t = 5 min (20:10:70), t = 7 min (10:10:8) e t = 14 min (10:10:80) para acetonitrilo:metanol:ácido oxálico, respectivamente [Pereira *et al.*, 2013].

O COD (Carbono Orgânico Dissolvido) foi medido num analisador de TC-TOC-TN ('Total Carbon - Total Organic Carbon - Total Nitrogen'), equipado com um 'autosampler' ASI-V (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) e um detetor NDIR ('Non-Dispersive Infra-Red'), calibrado com soluções-padrão de hidrogenoftalato de potássio (para carbono total) e uma mistura de bicarbonato de sódio/carbonato de sódio (para carbono inorgânico). Esta análise teve como objetivo avaliar a mineralização do antibiótico testado.

De modo a conhecer a composição do efluente de truticultura testado, usaram-se vários métodos analíticos adequados: a determinação de SST (Sólidos Suspensos

Totais) seguiu o método padrão ISO 11923 referenciado pela 'International Organization for Standardization' (ISO). A análise de CQO (Carência Química de Oxigénio) foi efectuada a uma amostra de efluente e seguiu um método 'standard' também referenciado pela ISO [6060:1989]. O azoto total foi medido no mesmo analisador TC-TOC-TN (usado para a análise do DOC), acoplado com uma unidade de TNM-1 (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) e calibrado com soluções padrão de nitrato de potássio, por meio de decomposição térmica. A concentração $\text{PO}_4\text{-P}$ (concentração de fósforo existente na forma de PO_4^{3-}) foi obtida utilizando um 'kit' de teste de fosfato (nº 114848; Merck, Spectroquant), seguindo o método referenciado pela ISO [6878:2004].

Após a realização da parte experimental, procedeu-se à consequente análise estatística dos dados obtidos para determinar as constantes cinéticas de degradação de OTC, com a ajuda do programa Fig.P (programa para o Windows, da companhia BIOSOFT). Este programa ajusta os dados experimentais a um modelo matemático de pseudo-1ª ordem através de uma regressão não-linear, partindo da equação 12:

$$C_{Q_{UV}} = C_0 e^{-kQ_{UV}} \quad (12)$$

onde:

- $C_{Q_{UV}}$ é a concentração de OTC após Q_{UV} energia acumulada (mg L^{-1});
- C_0 corresponde à concentração inicial de antibiótico, a $Q = 0 \text{ kJ L}^{-1}$ (mg L^{-1});
- k é a constante cinética da reacção ($\text{L}^{-1} \text{ kJ}$);
- Q_{UV} corresponde à energia acumulada a cada amostragem de OTC (kJ L^{-1}).

Para cada parâmetro testado no processo de foto-Fenton (pH, temperatura, radiação, iões em solução, ácidos húmicos), foram obtidos os seguintes parâmetros estatísticos: as constantes cinéticas de degradação da OTC (k , L kJ^{-1}) e os respetivos desvio-padrão (σ_i), coeficiente de correlação (R^2) e variância (S_r^2 , $\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$). Os resultados obtidos para cada conjunto de experiências e parâmetros testados estão apresentados no anexo **B**.

2.3 - Instalações experimentais

2.3.1 - Suntest

As experiências de foto-Fenton foram realizadas em sistema fechado e num protótipo à escala laboratorial que inclui as seguintes componentes: um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), com 1100 cm² de área de exposição, uma lâmpada de xénon de 1700 Watts com ar arrefecido (radiação emitida num comprimento de onda entre os 280 nm e os 400 nm), um filtro de luz solar e um filtro de quartzo com revestimento ('coating') de radiação infra-vermelha; um CPC (Coletor Parabólico Composto) com 0,025 m² de área iluminada, refletores de alumínio anodizados e tubo de borossilicato (Schott-Duran tipo 3.3, Alemanha) com 20 cm de comprimento e 46,4 mm de diâmetro interno; além disso, foram ainda utilizados um tanque de recirculação (1,5 L) com camisa de arrefecimento, um banho termostático (Lab. Companion, modelo RW-0525G) para garantir uma temperatura constante durante a experiência, tubos conectores de Teflon; um agitador magnético (Velp Scientifica, modelo ARE) para garantir uma homogeneização completa da solução; uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II, com um caudal de 0,63 L min⁻¹) para promover a recirculação da água entre o CPC e o tanque de recirculação. A intensidade da radiação UV incidente (W m⁻²) foi medida por um radiómetro UV de banda larga (Kipp & Zonen B.V., modelo CUV5) situado no interior do simulador de luz solar ao mesmo nível do centro do CPC. Apresenta-se na figura 9 uma fotografia desta instalação.

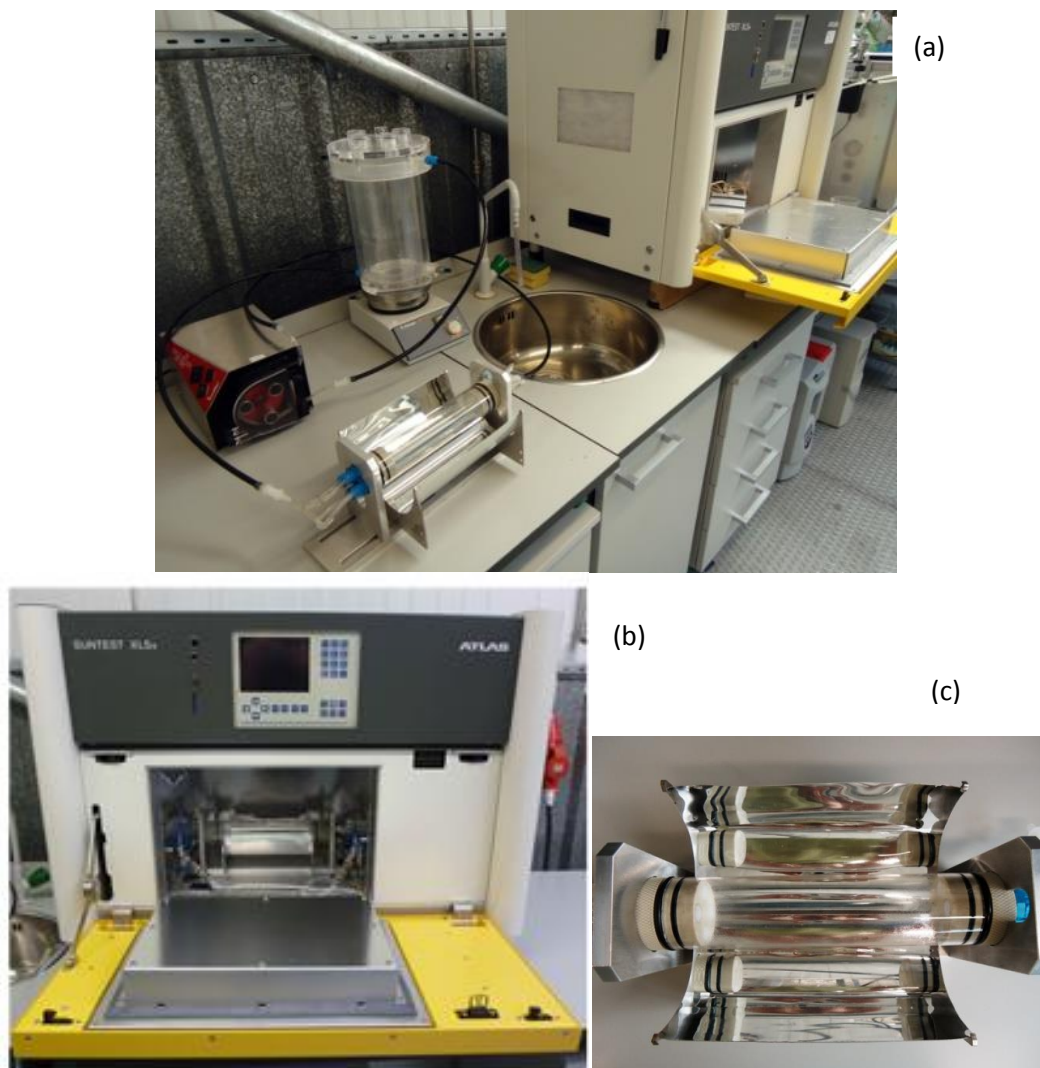


Figura 9: Aspeto da instalação à escala laboratorial utilizada: (a) vista geral da instalação; (b) simulador de radiação solar com o fotoreactor dentro da área de exposição da radiação; (c) fotoreactor

2.3.2 - Instalação-piloto

Realizaram-se também algumas experiências numa instalação-piloto com CPC (figura 10) localizada no terraço do Departamento de Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, de modo a testar a eficiência do processo em condições naturais (radiação natural e intensidades de radiação e temperatura oscilantes).

O coletor solar consiste numa unidade CPC, de $0,91 \text{ m}^2$ de área, com 4 tubos (Duran) de borossilicato ligados em série por junções de polipropileno (Schott–Duran tipo 3.3, Alemanha; diâmetro interno de 50 mm, comprimento de 1500 mm e largura de 1,8 mm) com os espelhos do CPC em alumínio anodizado, suportados por uma estrutura de alumínio inclinada a 41° (latitude local). A instalação-piloto possui 2 tanques de recirculação (10 L e 20 L), 2 bombas de recirculação (máximo 20 L min^{-1}), 2 medidores de caudal, 5 válvulas de propileno e um quadro elétrico para controlo do

processo. A instalação pode ser operada de duas formas: usando a área individual de um deles ($0,455 \text{ m}^2$) ou usando a área total dos CPC's ($0,91 \text{ m}^2$), o que permite realizar duas experiências em simultâneo e sob as mesmas condições de radiação solar.



Figura 10: Instalação-piloto com CPC (a) vista de frente, (b) vista de trás

A intensidade da radiação solar UV é medida por um radiômetro de leitura UV global (ACADUS 85-PLS) montado na instalação com a mesma inclinação (41°), o que permite obter informação acerca da radiação UV incidente ($W_{UV} \text{ m}^{-2}$). A equação 13 permite calcular a quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n} \text{ kJ L}^{-1}$) recebida em qualquer superfície na mesma posição relativamente ao Sol, por unidade de volume de água existente no interior do reator, no intervalo de tempo Δt :

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{1000 \times V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (13)$$

em que:

- t_n é o tempo correspondente a n amostras de solução;
- V_t é o volume total do reator (L);
- A_r corresponde à área da superfície (m^2) do coletor iluminada
- $\overline{UV}_{G,n}$ corresponde à média de radiação solar UV ($W \text{ m}^{-2}$) medida durante o período Δt_n (s).

2.4 - Efluente testado

De forma a melhor enquadrar o trabalho desenvolvido, foi testada a eficiência do processo desenvolvido em amostras de efluente de uma truticultura do norte de Portugal (recolhidas à saída da instalação) e que funciona em regime de circuito aberto e com decantação final.

Foram ainda realizadas diversas análises de modo a saber as características deste efluente e conhecer melhor a matriz utilizada, cuja composição se apresenta na tabela 8. Verifica-se que o pH do efluente se situa um pouco abaixo da neutralidade, oscilando nas várias experiências entre 6,37 e 6,99, apresentando uma concentração de COD de 4,029 mg L⁻¹. Comparando com a tabela 5, verifica-se que este efluente de truticultura apresenta uma concentração de SST semelhante à verificada na maioria dos estudos disponibilizados e uma concentração de azoto total um pouco mais baixa que os valores normalmente encontrados neste tipo de efluentes, provavelmente na sua maioria NH₄⁺, produto metabólico excretado pelos peixes. Por último, e talvez o parâmetro mais importante, é necessário realçar os 109 mg L⁻¹ de concentração de CQO, o que indica uma quantidade bastante apreciável de matéria orgânica presente no efluente, quando comparada com os valores apresentados na tabela 5 para este parâmetro, o que pode influenciar negativamente o processo de foto-Fenton [Lindsey & Tarr, 2000; Jiao *et al.*, 2008], atrasando a degradação da OTC.

Tabela 8 - Composição do efluente de truticultura utilizado

Parâmetros (mg L⁻¹)					
pH	COD	CQO	SST	N Total	PO ₄ -P
6,37-6,99	4,029	109	6,00	1,401	0,15

2.5 - Procedimento experimental

Dada a diversidade de ensaios efetuados, para facilitar a compreensão do texto que se segue, foi elaborado um quadro-resumo (tabela 9) com uma descrição sucinta das experiências realizadas e suas condições gerais.

Tabela 9 – Experiências realizadas e respectivas condições experimentais

<i>Experiência</i>	<i>Parâmetro testado</i>	<i>Composto /Complexo de ferro (III)</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Local /equipamento</i>
Fotólise	Degradação OTC	OTC	$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Experiências preliminares	Solubilidade OTC/Fe(II)	FeSO_4	$5\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; no escuro	Bancada
Foto-Fenton	pH	FeSO_4	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Concentração Fe (III)	Oxalato ferro (III)	pH não ajustado; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	pH	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; ; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Temperatura	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Intensidade radiação	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	Suntest
Foto-Fenton	Influência iões	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; ; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Influência ácidos húmicos	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; ; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Radiação solar natural	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0	Instalação-piloto (terraço)
Foto-Fenton	Efluente truticultura	Oxalato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	pH	Citrato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Temperatura	Citrato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; pH = 5,0; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest
Foto-Fenton	Efluente truticultura	Citrato ferro (III)	$2\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 500\text{ W m}^{-2}$	Suntest

2.5.1 – Fotólise da OTC

Inicialmente, foi efetuada uma fotólise de modo a perceber a degradação natural da OTC sem a influência de qualquer interferente presente em solução. A reacção decorreu aproximadamente a pH 7,5, valor próximo da neutralidade e, por isso, semelhante ao encontrado nos efluentes de truticultura (tabela 5).

A experiência decorreu durante 60 minutos a uma temperatura de 25 °C e a uma intensidade de radiação de 500 W m⁻² (correspondente a 41,6 W_{UV} m⁻²), sendo retiradas amostras ao longo da experiência para análise por HPLC e de COD e posterior avaliação da degradação da OTC e da mineralização do composto.

2.5.2 - Testes Preliminares de Solubilidade da OTC e do Ferro (II)

Primeiramente, foram realizadas experiências com sulfato de ferro (II) heptahidratado com o objetivo de avaliar a solubilidade, precipitação e/ou degradação da OTC, bem como a presença/ausência do ferro, dada a precipitação deste a pH mais altos.

O procedimento foi o seguinte: preparou-se uma solução de 20 mg L⁻¹ de OTC que foi dividida equitativamente em 5 góbelés de 200 mL revestidos com alumínio, em agitação constante para garantir a homogeneização. O pH das soluções foi ajustado para que cada uma delas apresentasse um pH diferente: 2,8; 3,5; 4,5; 5,5; 7,0. No passo seguinte, adicionaram-se 0,0050 g de FeSO₄·7H₂O de modo obter uma concentração total de 5 mg L⁻¹ de ferro em solução. Imediatamente após a adição, foram retiradas amostras de cada um dos 5 góbelés para análise por HPLC da OTC de modo a seguir a sua concentração. Passada 1 hora, foram retiradas amostras novamente, não só para seguir a concentração da OTC, mas também para medir a absorvância do ferro e perceber, assim, o comportamento do ferro em solução, cuja concentração se espera menor a pH mais elevados [Malato *et al.*, 2009].

2.5.3 - Oxidação por Foto-Fenton convencional

Posteriormente, foram realizadas experiências a diferentes pH iniciais da solução de modo a verificar se o comportamento da OTC seria semelhante ao verificado na secção 2.5.2, agora na presença de luz e com a adição de H₂O₂. Posteriormente, seria possível comparar a eficiência do processo de foto-Fenton tradicional com a do processo homogéneo alternativo a desenvolver, utilizando os complexos de ferro (III) referidos anteriormente.

Estas experiências foram realizadas no Suntest utilizando uma concentração de 2 mg L⁻¹ de ferro (II) - limite de concentração de ferro total que pode ser descarregado em corpos de água de acordo com a legislação Portuguesa [DL nº 236/98] - e a uma temperatura de 25°C e intensidade de radiação 500 W m⁻² (correspondente a 41,6 W_{UV} m⁻²): Uma solução de 20 mg L⁻¹ de OTC (0,0267 g) foi preparada e homogeneizada por uns minutos numa placa agitadora.

A solução foi então adicionada ao tanque de recirculação do Suntest. Foram também pesados 0,0115 g de FeSO_4 para adicionar ao reator pouco antes do início da reação. Seguidamente, foi ajustado o pH da solução com NaOH ou HCl para o valor pretendido. Alguns minutos depois, foram finalmente adicionados 0,06 mL de peróxido de hidrogénio, adição que se repetiria ao longo da experiência, sempre que necessário, com concentração de 30 mg L^{-1} , sendo que a experiência começaria logo de seguida.

Ao longo das experiências, foram sendo retiradas amostras para análise por HPLC e para medição do COD, bem como para leitura imediata da absorvância do H_2O_2 e do ferro.

2.5.4 - Oxidação por Foto-Fenton com oxalato de Fe (III)

Dada a influência do pH inicial da solução na estabilidade fotolítica e hidrolítica da OTC [Doi & Stoskopf, 2000], foi necessário conhecer as condições ótimas a que a reação de foto-Fenton apresenta maior eficiência de modo a enquadrar o processo alternativo testado no presente trabalho numa perspetiva real de tratamento de efluentes. Assim, procedeu-se às experiências com o complexo oxalato de ferro (III), sendo então utilizados cloreto de ferro (III) hexahidratado, ácido oxálico dihidratado e 20 mg L^{-1} de OTC.

Vários parâmetros foram testados de modo a tentar aproximar essas condições experimentais a um efluente de truticultura, que apresenta valores de pH próximos da neutralidade e pode conter vários interferentes em solução [Boaventura *et al.* (1997); Maillard *et al.* (2005)].

Para cada experiência, foi pesada uma massa de 0,0267 g de OTC em ácido clorídrico sendo esta diluída em 1,2 L (este volume de solução permite retirar várias amostras sem ultrapassar os 10% do volume total) de água desionizada para se obter uma concentração de 20 mg L^{-1} do antibiótico. Posteriormente, este volume de solução foi adicionado ao tanque de recirculação. Após alguns minutos, com a solução a ser agitada para ficar homogênea, foram retiradas amostras para análise de COD e por HPLC, sendo que o ácido oxálico foi adicionado imediatamente a seguir (esta adição repetir-se-ia sempre que a concentração de ferro estivesse baixa ou se se verificasse uma queda abrupta da mesma). Foram retiradas de novo amostras para análise de COD e por HPLC antes de ser adicionado o ferro à solução (nas experiências com iões em solução ou ácidos húmicos, estes seriam aqui adicionados). Alguns minutos depois, foram mais uma vez retiradas amostras para análise antes de serem finalmente adicionados 0,06 mL de H_2O_2 (adição que se repetiria, sempre que

necessário), correspondente a uma concentração de 30 mg L^{-1} , sendo que a experiência começaria logo de seguida, após se retirarem mais uma vez amostras para análise.

À exceção das experiências referentes ao efeito da concentração de Fe(III), a massa de ferro(III) usada em todas as experiências seguintes foi de 0,0112 g e a massa de ácido oxálico de 0,0157 g. De realçar que o ferro e o ácido oxálico foram utilizados numa razão molar de 1:3.

Ao longo destas experiências, foram sendo retiradas amostras para análise por HPLC e para medição do COD, bem como para leitura imediata da absorvância do H_2O_2 e do ferro.

2.5.4.1 - Efeito da concentração de Ferro (III)

Foram realizadas experiências de modo a testar a eficiência do processo a diferentes concentrações de ferro (III): 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ e 5 mg L^{-1} . Para todas estas experiências, o pH inicial da solução não foi ajustado, ou seja, as experiências decorreram a pH não ajustado.

2.5.4.2 - Efeito do pH inicial

Relativamente ao efeito do pH inicial da solução, foram realizadas experiências a pH não ajustado e a pH 5,0 e 6,0. Adições de ácido oxálico (0,0157 g) foram necessárias no caso das reações a pH mais elevados, em que se verificou que a quantidade de ferro total caía mais rapidamente ao longo do tempo, de modo a prevenir a falta de ferro em solução e uma menor eficiência da reação.

2.5.4.3 - Efeito da Temperatura

Após o estudo do efeito dos dois parâmetros anteriores), foi testada a eficiência da degradação da OTC e consequente mineralização a diferentes temperaturas (10°C , 25°C , 35°C).

2.5.4.4 - Efeito da Radiação

Também foram testadas várias intensidades de radiação (250 W m^{-2} , o correspondente a $20,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$; 375 W m^{-2} , o correspondente a $30,7 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$; 500 W m^{-2} , correspondente a $41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$) de modo a perceber a sua influência no processo testado, parâmetro pouco estudado e mencionado na Literatura.

2.5.4.5 - Influência de íons em solução

A influência da presença de vários aniões em solução (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) também foi estudada, sendo utilizada uma concentração de 1 g L^{-1} para cada um.

2.5.4.6 – Influência de ácidos húmicos em solução

No caso dos ácidos húmicos, a preparação da solução consistiu no seguinte procedimento: 100 mg do conteúdo do frasco comercial foram diluídos num balão de vidro contendo 100 mL de água desionizada. Após homogenização, foram realizadas várias diluições da solução obtida de forma a obter o COT da solução original, neste caso, 330 mg L^{-1} . Para simular uma quantidade de COT semelhante à encontrada em efluentes de truticultura (aproximadamente 5 mg L^{-1}) [Stewart *et al.*, 2005; Sindilariu *et al.*, 2007], foram diluídos 18 mL da solução concentrada de ácidos húmicos para o volume de solução correspondente (1,2 L).

2.5.4.7 - Ensaios em instalação-piloto com CPC com radiação solar

Na instalação-piloto, foi testada a eficiência do processo sob radiação solar real e comparada posteriormente com os resultados obtidos das experiências realizadas com radiação solar simulada.

O procedimento seguido nas experiências na instalação-piloto foi o seguinte: inicialmente, foi adicionado um volume de 15 L de uma solução de 20 mg L^{-1} de OTC ao tanque de recirculação da unidade CPC, sendo posteriormente homogenizado através de recirculação turbulenta durante 30 minutos no escuro. Após esse tempo, foram retiradas amostras para análise do COD e por HPLC, sendo o ácido oxálico foi adicionado em seguida. Após alguns minutos de recirculação, foram retiradas de novo amostras para análise de COD e por HPLC antes de ser adicionado o ferro à solução. Alguns minutos depois, foi ajustado o pH para 5,0 sendo posteriormente retiradas amostras mais uma vez com o mesmo propósito. Finalmente, foram adicionados 0,773 mL de H_2O_2 (adição que se repetiria sempre que se verificasse uma concentração já baixa de H_2O_2), correspondente a uma concentração de 30 mg L^{-1} , sendo que a experiência começaria logo após se destapar a instalação e esta ficar assim exposta ao Sol (cerca de 40% do volume é iluminado).

2.5.5 - Oxidação por Foto-Fenton com citrato de Fe (III)

Dado que se tinha procedido à otimização da concentração de ferro a utilizar para as experiências com o oxalato de ferro (III), decidiu-se utilizar a mesma

concentração (2 mg L^{-1}) – nas experiências com o citrato de ferro (III), não só pelas razões referentes aos limites legais de descarga (como referido acima), mas também de forma a possibilitar uma comparação mais fácil, bem como uma análise mais coerente dos resultados. Para a preparação do complexo, foram utilizados cloreto de ferro e ácido cítrico monohidratado.

Para cada experiência, foi pesada uma massa de 0,0267 g de OTC sendo esta diluída em 1,2 L (este volume de solução permite retirar várias amostras sem ultrapassar os 10% do volume total) de água desionizada para se obter uma concentração de 20 mg L^{-1} do antibiótico. Posteriormente, este volume de solução foi adicionado ao tanque de recirculação. Após alguns minutos, com a solução a ser agitada para ficar homogênea, foram retiradas amostras para análise do COD e por HPLC, sendo que o ácido cítrico foi adicionado imediatamente a seguir (esta adição repetir-se-ia sempre que a concentração de ferro estivesse baixa ou se se verificasse uma queda abrupta da mesma). Foram retiradas de novo amostras para análise de COD e por HPLC antes de ser adicionado o ferro à solução. Alguns minutos depois, foram mais uma vez retiradas amostras para análise antes de serem finalmente adicionados 0,06 mL de H_2O_2 (adição que se repetiria, sempre que necessário), correspondente a uma concentração de 30 mg L^{-1} , sendo que a experiência começaria logo de seguida.

A massa de Fe(III) usada nestas experiências foi de 0,0112 g e a massa de ácido cítrico de 0,0089 g. De realçar que o ferro e o ácido cítrico foram utilizados numa razão molar de 1:3.

Ao longo das experiências, foram sendo retiradas amostras para análise por HPLC e para medição do COD, bem como para leitura imediata da absorvância do H_2O_2 e do ferro.

2.5.5.1 - Efeito do pH inicial

No que diz respeito à influência do pH na eficiência da reação, foram realizadas experiências a pH não ajustado ($\sim 3,6$), ou seja, não foi ajustado após adição do ácido cítrico, e a pH 5,0.

2.5.5.2 - Efeito da Temperatura

Foram também realizadas experiências em que se testou a eficiência da degradação da OTC e a consequente mineralização a diferentes temperaturas (10°C e 25°C).

2.5.6 - Ensaios com efluente de truticultura

As experiências de foto-Fenton com o efluente de truticultura foram realizadas na mesma instalação (Suntest) referida nas experiências anteriores. Foram realizadas experiências a pH não ajustado (não se ajustou o pH da solução após a adição de todos os reagentes necessários, previamente ao início da irradiação) e a pH 5,0. Ambos os complexos de ferro (III) foram utilizados, sob condições experimentais de pH 5,0, temperatura de 25 °C e intensidade de radiação de 500 W m⁻² (correspondente a 41,6 W_{UV} m⁻²).

Ao longo das experiências, foram sendo retiradas amostras para análise por HPLC e para medição do COD, bem como para leitura imediata da absorvância do H₂O₂ e do ferro.

3. Resultados e discussão

3.1 – Fotólise da OTC

Tendo em conta que a presença da luz solar influencia positivamente a degradação da OTC (Doi & Stoskopf, 2000), procedeu-se à verificação da degradação natural da OTC através de fotólise. Os resultados obtidos (figura 11) mostram que a OTC não é totalmente degradada após 60 minutos de fotólise, apresentando uma cinética de degradação de $0,34 \pm 0,02 \text{ L kJ}^{-1}$. Aproximadamente 60% da OTC foi degradada, no entanto, não se verifica qualquer mineralização do composto, visto o COD apresentar valores próximos dos 14 mg L^{-1} , tanto no início como no fim da experiência.

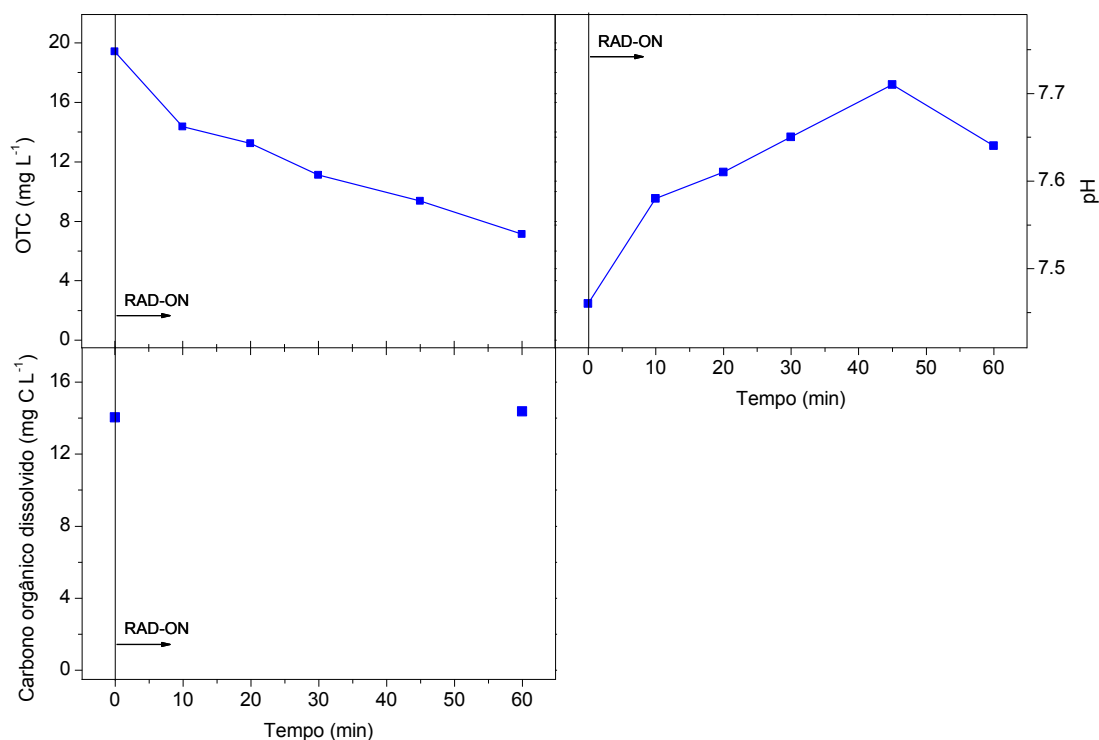


Figura 11: Resultados da fotólise da OTC a pH 7,5, temperatura de 25 °C e radiação de 500 W m^{-2} . Perfis da concentração de OTC e COD observados ao longo da experiência

No trabalho reportado por Pouliquen *et al.* (2007), apenas 15,2% de 1 mg L^{-1} original de OTC foi degradado por fotólise após 14 dias de experiência, também em água desionizada, e a um pH semelhante ($\sim 7,0$). Verifica-se, assim, que a degradação atingida por estes autores foi bastante mais incompleta, tendo ainda em conta a baixa concentração de OTC usada.

3.2 - Testes Preliminares de Solubilidade da OTC e do Ferro (II)

A tabela **10** apresenta os valores obtidos nos testes preliminares realizados para verificar a solubilidade da OTC e do ferro (II) em solução.

Verifica-se que a OTC, após 1 hora de contacto com o Fe, apresenta uma concentração quase nula a pH mais altos (aproximadamente 5,5 e 6,5), ao contrário dos pH mais baixos, que apresentam valores de concentração da OTC mais próximos dos 20 mg L⁻¹ iniciais. As tetraciclinas possuem múltiplos grupos funcionais O- e N-, pelo que apresentam uma grande tendência para complexar com metais [Chen & Huang, 2009]. Assim, os resultados encontrados a pH mais elevados poderão ser resultado da complexação da OTC com o Fe (II) existente em solução, dada a afinidade deste antibiótico para óxidos de ferro, evidenciando frequentemente fenómenos de sorção [Figuerola & Mackay, 2005; Gu & Karthikeyan, 2005; Tokumura *et al.*, 2011]. A ocorrência deste fenómeno a valores de pH mais elevados justifica-se com o diagrama de especiação da OTC (figura **12**).

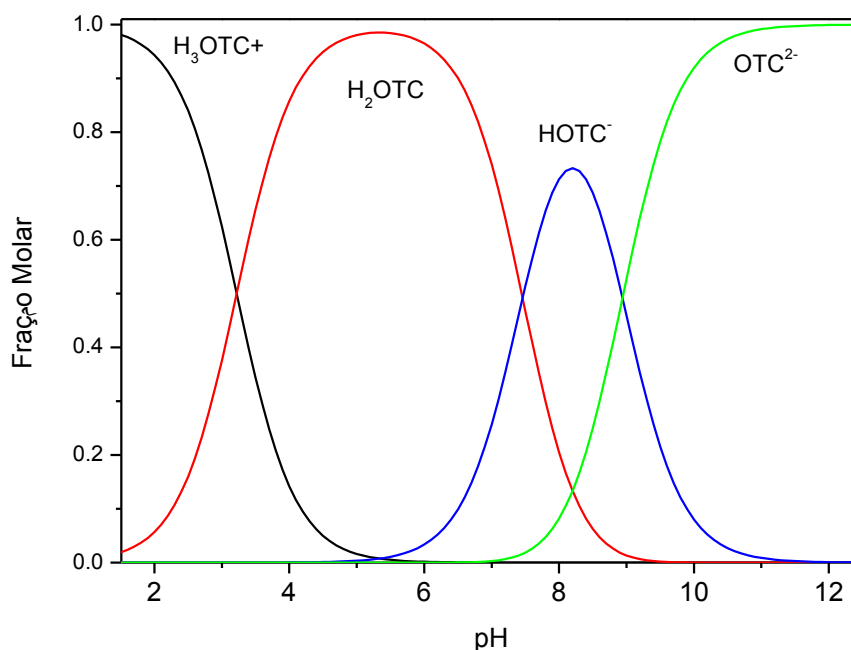


Figura 12: Diagrama de especiação da OTC (adaptado de Jiao *et al.*, 2008)

Este diagrama permite verificar que as espécies de OTC presentes a pH mais elevados apresentam cargas iónicas neutras (H₂OTC) ou negativas (HOTC⁻ e OTC²⁻), pelo que complexam mais facilmente com o ferro, que apresenta carga positiva. Desta forma, as baixas concentrações de OTC observadas após os 60 minutos de experiência devem-se, provavelmente, à complexação do antibiótico com o ferro, razão pela qual a OTC não é detetada por HPLC, e algo já verificado por Gu & Karthikeyan (2005) e Jiao *et al.* (2008).

Tabela 10: Resultados dos testes de solubilidade da OTC e de 5 mg L⁻¹ de ferro a diferentes pH da solução (A – amostra inicial com 20 mg L⁻¹ de OTC; A1, B1, C1, D1, E1 – amostras retiradas logo após a adição de FeSO₄; A2, B2, C2, D2, E2 - amostras retiradas 60 minutos após a adição de FeSO₄)

Tempo (min)/ação	Amostra	pH	[OTC] (mg L⁻¹)	[Fe (II)] (mg L⁻¹)	[Ferro total solúvel] (mg L⁻¹)
t = -15 (20 mg L ⁻¹ OTC)	A	6,64	19,68	NA	NA
t = 0 + 5 mg L ⁻¹ Fe (II)	A1	2,80	20,56	NA	NA
	B1	3,50	17,48	NA	NA
	C1	4,58	19,41	NA	NA
	D1	5,54	20,87	NA	NA
	E1	6,32	19,52	NA	NA
t = 60	A2	3,18	18,51	5,29	5,38
	B2	3,66	16,22	5,54	5,56
	C2	4,60	11,95	5,20	5,32
	D2	5,68	2,36	3,61	4,10
	E2	6,45	1,18	0,92	1,01

NA – Não Avaliado

3.3 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton convencional (Fe II)

Um dos principais problemas encontrados na aplicação dos processos de foto-oxidação avançados a efluentes reais reside nos pH elevados destas matrizes. Os resultados dos ensaios de Foto-Fenton realizados (figura 13) mostram que a variação do pH inicial da reacção influencia alguns parâmetros estudados na reacção de foto-Fenton, mas não a degradação do antibiótico. Com efeito, este já não é detetado após 5 minutos de experiência, sendo que as constantes cinéticas de degradação da OTC não apresentam grandes diferenças entre si, situando-se entre os 20 e os 28 L kJ⁻¹. As taxas de mineralização são também semelhantes, aproximando-se dos 70-75%.

O pH mantém-se praticamente inalterável durante toda a experiência a partir do momento em que é ligada a lâmpada. No entanto, verifica-se que, a pH = 5,0, a concentração de ferro total dissolvido sofre uma grande queda após os 30 minutos de experiência, ao contrário dos outros pH testados, em que a quantidade de ferro se mantém constante ao longo de toda a experiência. Verifica-se assim que a quantidade de ferro existente em solução é menor à medida que o pH desta aumenta. Relativamente ao consumo do H₂O₂, este apresenta pequenas diferenças entre as várias experiências mas não se verifica um padrão que se possa relacionar diretamente com o pH a que a reacção decorreu.

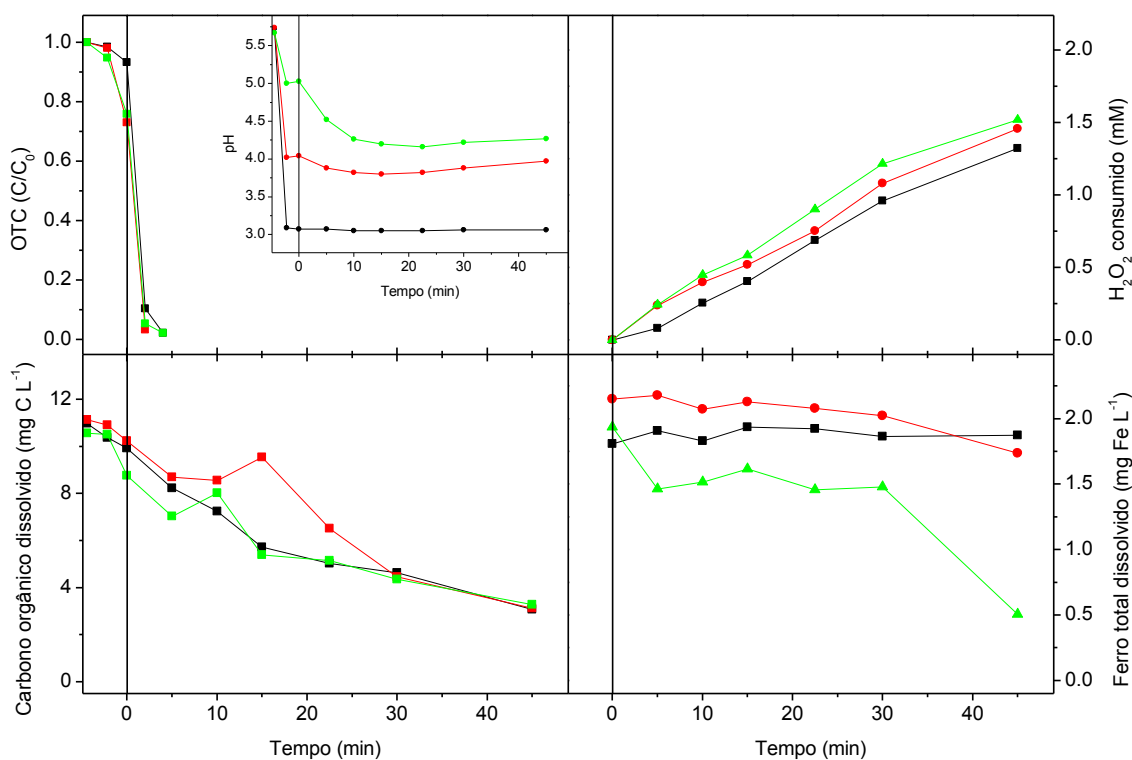


Figura 13: Perfis da concentração de COD, de H₂O₂ consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH = 3,0; ● pH = 4,0; ▲ pH = 5,0) a diferentes pH iniciais de solução, utilizando 2 mg L⁻¹ de FeSO₄

A possível complexação da OTC com o ferro a pH mais elevados dada a especiação do antibiótico constitui um entrave à aplicação do processo tradicional de foto-Fenton [Figuerola & Mackay, 2005; Gu & Karthikeyan, 2005; Tokumura *et al.*, 2011]. Desta forma, não é possível afirmar se o composto foi degradado ou se complexou com o ferro, não sendo por isso detetado por HPLC [Gu & Karthikeyan, 2005]. A impossibilidade de seguir a degradação do composto devido a este facto foi uma das principais razões pelas quais se decidiu optar pela utilização dos complexos de ferro (III), sendo assim possível seguir a degradação do composto e avaliar de forma mais assertiva a eficiência do processo testado [Pignatello *et al.*, 2006; Batista & Nogueira, 2012; Feng *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012].

3.4 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton com oxalato de Fe (III)

3.4.1 - Influência da concentração de Ferro (III)

Os resultados das experiências efectuadas com o complexo oxalato de ferro (III) apresentaram percentagens de mineralização semelhantes para as várias concentrações de ferro testadas, sendo 1 mg L^{-1} a concentração com piores resultados relativamente a este parâmetro (figura 14). Verificaram-se maiores velocidades de degradação da OTC para a concentração de 5 mg L^{-1} de ferro, da ordem dos $15,6 \pm 0,6 \text{ L kJ}^{-1}$, contra valores de aproximadamente $8-9 \text{ L kJ}^{-1}$ para as outras três concentrações de ferro testadas. No entanto, para todas as concentrações testadas, a OTC existente já não era detetada por HPLC após 10 minutos de experiência, pois estava abaixo do limite de deteção deste equipamento ($\text{LOD} = 0,098 \text{ mg L}^{-1}$). De realçar também que só estão presentes no gráfico as concentrações de OTC acima do limite de quantificação ($\text{LOQ} = 0,325 \text{ mg L}^{-1}$).

Dada a maior quantidade de catalisador em solução para garantir a rapidez e eficiência do processo, verifica-se um maior consumo de H_2O_2 a concentrações de ferro mais elevadas [Malato *et al.*, 2009].

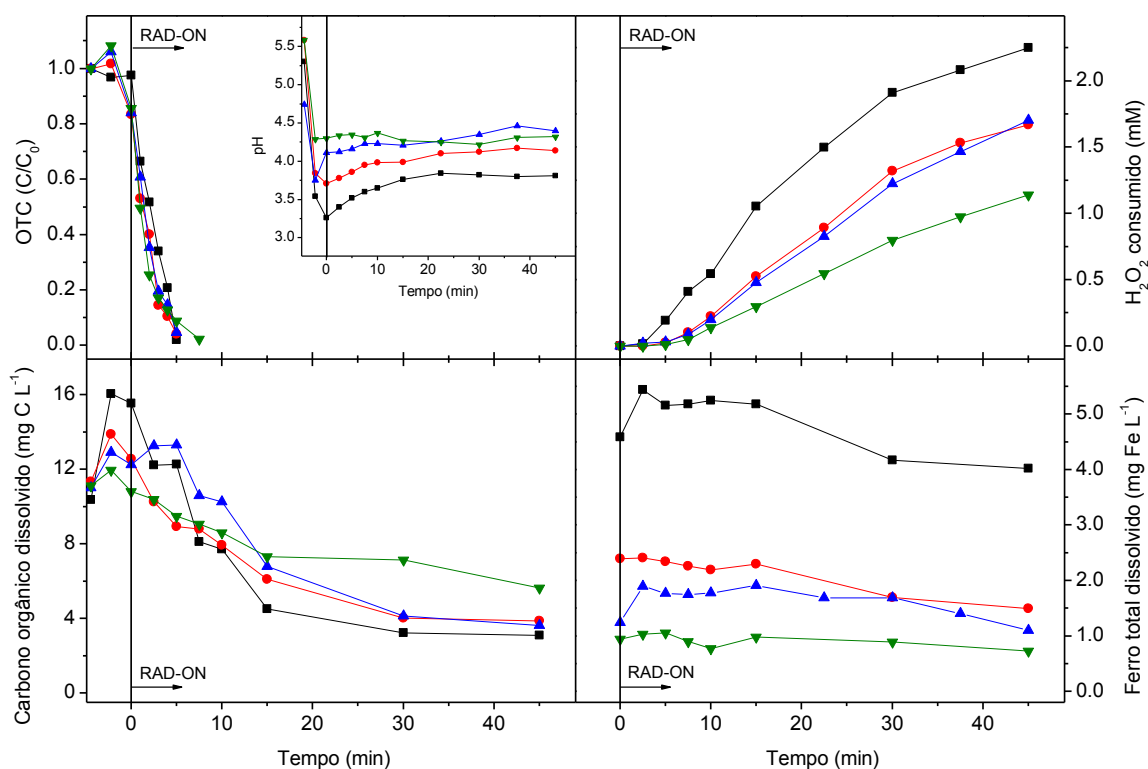


Figura 14: Resultados da degradação da OTC utilizando diferentes concentrações iniciais de oxalato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (∇ 1.0 mg L^{-1} ; \blacktriangle 2.0 mg L^{-1} ; \bullet 2.5 mg L^{-1} ; \blacksquare $5,0 \text{ mg L}^{-1}$)

Através das constantes cinéticas obtidas, é possível verificar que estas são mais elevadas nas reações com uma maior concentração de ferro (III), algo já esperado [Malato et al., 2009]. No entanto, apesar da semelhança entre as curvas de diferentes concentrações de OTC e como 2 mg L^{-1} corresponde ao limite de concentração de ferro total que pode ser descarregado em massas de água (de acordo com a legislação Portuguesa [DL nº 236/98]), esta concentração representa a melhor situação para os testes seguintes, efetuados a pH mais elevados.

3.4.2 - Influência do pH inicial

A figura 15 permite-nos verificar que a degradação da OTC é mais rápida à medida que se aumenta a acidez da solução, apesar de nos vários pH testados o antibiótico ter sido degradado em pouco mais de 10 minutos. O aspeto que permite distinguir a eficiência do processo para os vários pH iniciais está relacionado com a mineralização do composto, já que as percentagens de mineralização rondam os 80% a pH 4,0, 55% a pH 5,0 e 40% a pH 6,0; ou seja, as taxas de mineralização do composto diminuem à medida que se aumenta o pH da reacção. No caso de Perini *et al.* (2013), é alcançada a degradação de 25 mg L^{-1} de ciprofloxacina (antibiótico do grupo das quinolonas) a pH 4,5 em cerca de 10 minutos de reacção, utilizando 204 mg L^{-1} (6 mM) de H_2O_2 e 9 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III). Enquanto neste trabalho foram atingidos cerca de 40% de mineralização a pH 6,0, e até valores mais elevados de mineralização a pH mais baixos, Perini *et al.* (2013) conseguiram apenas 40% de mineralização do antibiótico testado com o oxalato de ferro (III), a pH 4,5.

As velocidades de reacção mais elevadas ocorrem justamente a pH mais baixos ($k = 6,8 \pm 0,3 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH 4,0 e $k = 1,8 \pm 0,1 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH 6,0), algo já verificado por Malato *et al.* (2009) e Batista & Nogueira (2012), pois a pH mais elevados verifica-se uma maior complexação do ferro com a OTC, reduzindo assim a eficiência da reacção devido ao pouco ferro disponível em solução [Figuerola & Mackay, 2005; Gu & Karthikeyan, 2005] [Malato *et al.*, 2009; Batista & Nogueira, 2012]. A eficiência do processo de foto-Fenton testado a pH mais elevados tem bastante relevância, pois a degradação do composto foi conseguida num intervalo de tempo similar ao verificado por Trovó *et al.* (2011), em que 50 mg L^{-1} de amoxicilina foram degradados em 5 minutos de reacção, utilizando aproximadamente $2,79 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(III) e 120 mg L^{-1} (3529 mM) de H_2O_2 . No entanto, estes resultados foram obtidos a pH 2,5, ou seja, em condições mais favoráveis à degradação do composto, enquanto as experiências com OTC no presente estudo foram realizadas a pH 4,0 ou superior. Relativamente ao

COD, Trovó *et al.* (2011) alcançaram cerca de 81% de mineralização da amoxicilina em comparação com os 80% atingidos a pH 4,0 obtidos no caso da OTC.

A concentração de ferro total existente inicialmente apresenta-se sempre um pouco abaixo de 2 mg L^{-1} e baixa tanto mais rápido quanto mais elevado é o pH a que a reacção decorre. Este facto pode estar relacionado com a complexação da OTC com o ferro, fenómeno mais evidente a pH mais elevados devido à carga neutra/negativa apresentada pela espécie predominante. A concentração inicial de OTC pode também comprovar este fenómeno pois esta é menor à medida que o pH inicial da solução é mais elevado.

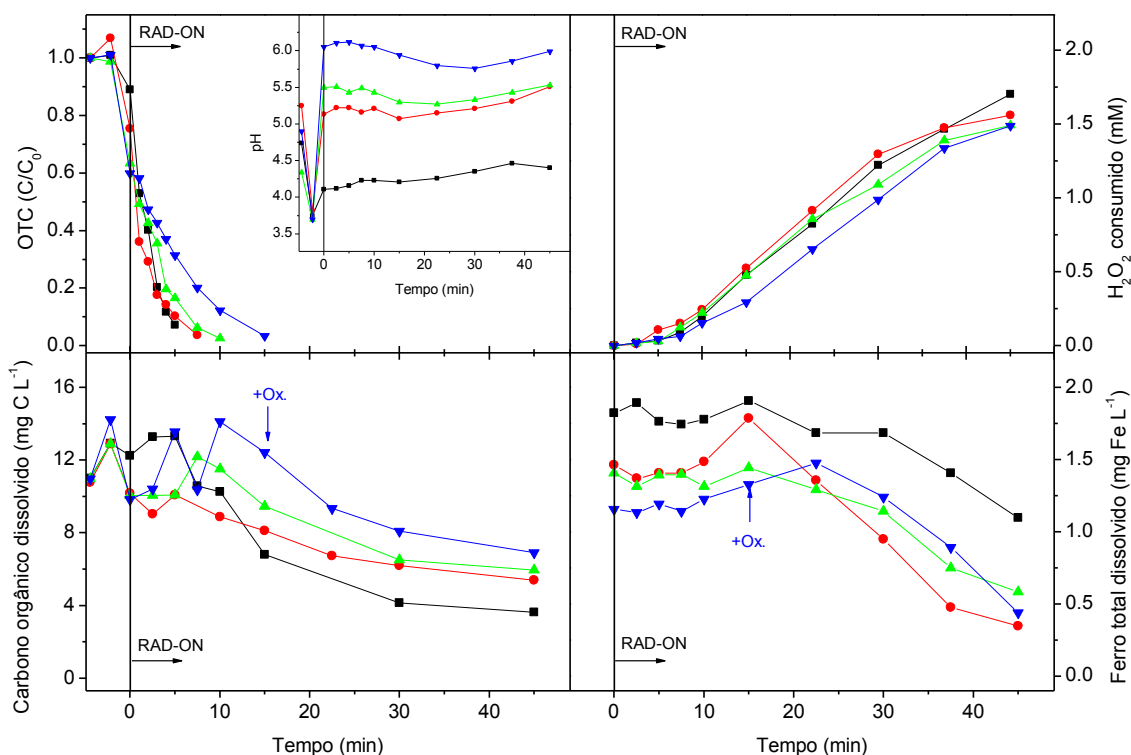


Figura 15: Resultados da degradação da OTC a vários pH iniciais da reacção, utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH não ajustado ~ 4,0; ● pH = 5,0; ▲ pH = 5,5 ▼ pH = 6,0; + Ox → adição de ácido oxálico)

3.4.3 - Influência da Temperatura

Duma forma sucinta, uma análise da figura 16 permite-nos dizer que a temperatura influencia positivamente a velocidade de degradação da OTC. Contudo, não se verificam grandes diferenças na mineralização do composto, tendo-se obtido percentagens entre os 40 e 50%, aproximadamente.

O composto já não foi detetado após 5 minutos de reacção sendo que as constantes cinéticas encontradas ($k = 15,1 \pm 0,6 \text{ L kJ}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$; $k = 3,4 \pm 0,3 \text{ L kJ}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $k = 2,2 \pm 0,6 \text{ L kJ}^{-1}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$) permitem concluir que a eficiência do processo é

maior a temperaturas mais elevadas, algo já referido na Literatura [Malato *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2009]. Maiores eficiências a temperaturas mais altas também foram verificadas por Zapata *et al.* (2009), em que a degradação do contaminante (200 mg L^{-1} de COD) em causa (uma mistura de pesticidas) foi mais rápida a temperaturas de 42°C , quando comparado com as experiências realizadas a 25 e 35°C , utilizando 20 mg L^{-1} de nitrato de ferro (III).

A temperaturas mais elevadas, o consumo de H_2O_2 também é maior ao longo da experiência, razão também pela qual a quantidade de ferro total dissolvido diminui mais rapidamente a temperaturas mais elevadas. Isto indica que a reação entre o oxalato de ferro (III) e o H_2O_2 foi bastante rápida, o que implicou a adição de uma nova quantidade de ácido oxálico (que se esgota mais rapidamente e por isso se verifica uma maior subida do pH relativamente às temperaturas mais baixas) para que se mantivesse mais ferro em solução. Este fenómeno revela uma maior cinética de reação a temperaturas mais elevadas, algo já mencionado na bibliografia, sendo também importante realçar que há, no entanto, um maior consumo de H_2O_2 para atingir valores semelhantes de COD [Malato *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2010].

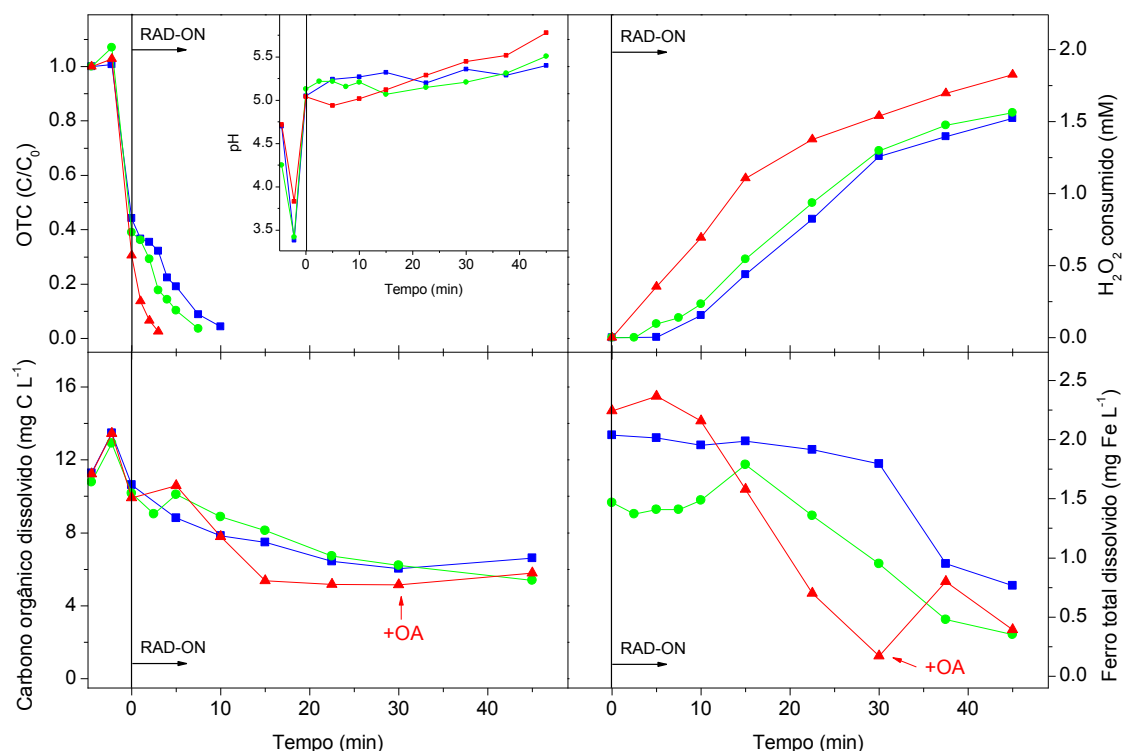


Figura 16: Resultados da degradação da OTC a diferentes temperaturas da reação, utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $T = 10^\circ\text{C}$; ● $T = 25^\circ\text{C}$; ▲ $T = 35^\circ\text{C}$; + OA → adição de ácido oxálico)

3.4.4 - Influência da Radiação

As experiências realizadas a diferentes intensidades de radiação não permitem extrair conclusões claras relativamente à influência deste parâmetro no processo de foto-Fenton testado (figura 17). O tempo de degradação da OTC é semelhante para as três intensidades tal como as quantidades de COD observadas, que mostram percentagens de degradação de aproximadamente 50%. Excetuam-se as diferenças obtidas entre as constantes cinéticas de degradação da OTC [$k = 8,9 \pm 0,9 \text{ L kJ}^{-1} \text{ a } I = 250 \text{ W m}^{-2}$; $k = 7,0 \pm 0,3 \text{ L kJ}^{-1} \text{ a } I = 375 \text{ W m}^{-2}$; $k = 3,3 \pm 0,3 \text{ L kJ}^{-1} \text{ a } I = 500 \text{ W m}^{-2}$] já que o cálculo destas é dependente da energia acumulada. Assim, dado que o tempo de degradação é semelhante para as três intensidades luminosas, obviamente que se obtêm velocidades de reação mais elevadas a intensidades de radiação mais baixas. Se nos focarmos nesses valores, naturalmente se verifica que as velocidades de reacção são mais elevadas a intensidades de radiação mais baixas, algo já referido por Malato *et al.* (2009) mas ainda com poucos estudos realizados sobre o tema.

A única diferença mais notável no gráfico da figura 16 poderá ser a menor concentração de ferro dissolvido existente ao fim de 45 minutos de reacção, a uma maior intensidade de radiação (500 W m^{-2}). Estes valores podem estar relacionados com a sensibilidade do ácido oxálico à luz [Pignatello *et al.*, 2006], ou seja, o oxálico pode ter sido mais rapidamente decomposto a intensidades de radiação mais elevadas, resultando numa queda mais abrupta da concentração de ferro em solução. Consequentemente, foi adicionada uma nova dose ácido oxálico logo após os 30 minutos de reacção. Apesar dos tempos de degradação da OTC serem semelhantes sob as várias intensidades de radiação (o antibiótico não foi detetado após 10 minutos de reacção), podemos também relacionar as constantes cinéticas obtidas com a quantidade de energia acumulada em cada experiência para degradar o antibiótico. Esta análise mostra que a energia acumulada necessária para degradar o antibiótico ($0,42 \text{ kJ L}^{-1}$ para $I = 250 \text{ W m}^{-2}$; $0,57 \text{ kJ L}^{-1}$ para $I = 375 \text{ W m}^{-2}$; $0,55 \text{ kJ L}^{-1}$ para $I = 500 \text{ W m}^{-2}$) variou para cada intensidade de radiação, sendo maior sob maiores intensidades de radiação. Assim, observou-se uma maior eficiência do processo à menor intensidade de radiação (250 W m^{-2}) testada.

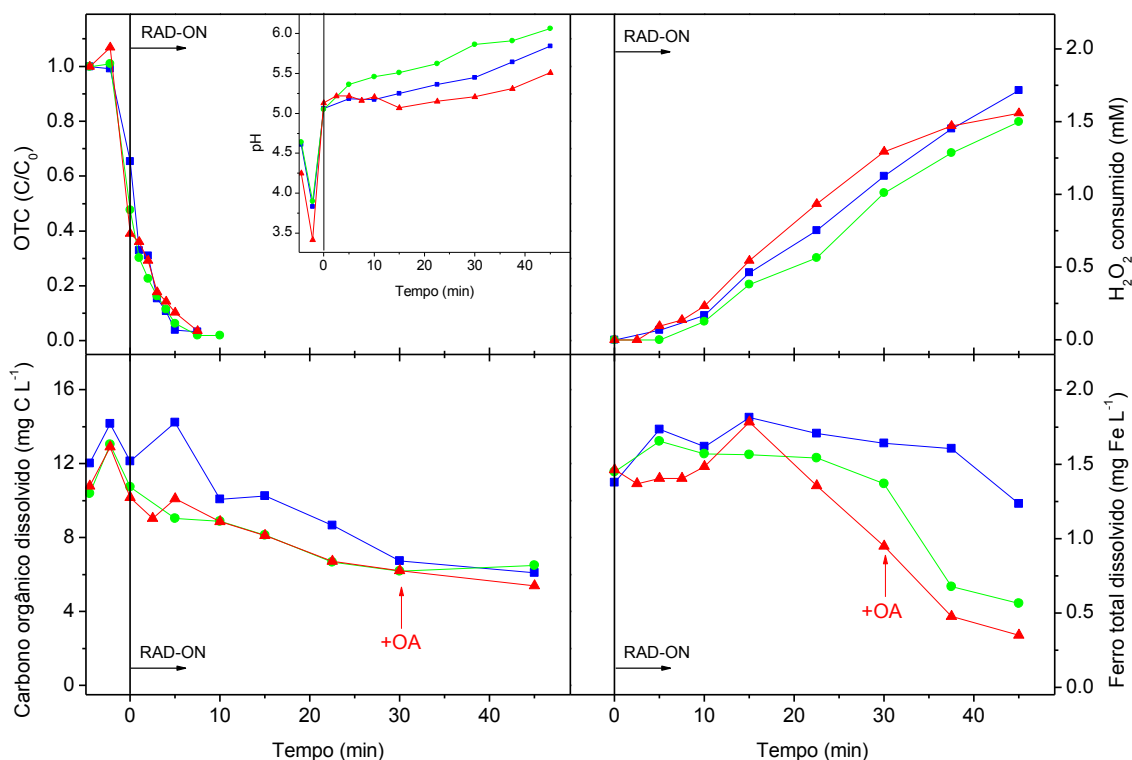


Figura 17: Resultados da degradação da OTC a diferentes intensidades de radiação, utilizando $2\ mg\ L^{-1}$ de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $I = 250\ W\ m^{-2}$; ● $I = 375\ W\ m^{-2}$; ▲ $I = 500\ W\ m^{-2}$)

3.4.5 - Influência do tipo de iões em solução

A presença de iões em solução não parece ter influenciado o processo de foto-Fenton ou, se tal ocorreu, não apresenta diferenças visíveis. A presença dos vários iões testados não apresenta grandes diferenças entre si a nível do tempo necessário para degradar a OTC e as velocidades de degradação do antibiótico são semelhantes na presença de qualquer um dos possíveis interferentes. A mineralização é semelhante para todas as experiências (~50%), incluindo a que foi realizada sem iões (figura 18).

A maior eficiência do processo, observada na ausência de iões, poderia apenas ser suportada pela maior queda da concentração de ferro, o que indica a ausência de interferentes (iões) a atrasar o processo de foto-Fenton [Galvez & Malato, 2003; De Laat *et al.*, 2004; Pignatello *et al.*, 2006].

Os radicais formados a partir dos aniões Cl^- e SO_4^{2-} teriam teoricamente uma grande influência na degradação dos antibióticos devido a um menor poder oxidante em relação ao HO^\bullet , reduzindo assim a eficiência do processo [Galvez & Malato (2003); Malato *et al.* (2009)], no entanto, isso não se verificou. De Laat *et al.* (2004) verificaram uma maior inibição com o sulfato do que com o cloreto, visto que o primeiro é um ligando mais forte para o $Fe(III)$, no entanto, a presença de qualquer um destes

ânions não teve influência na eficiência do processo. No caso do nitrato, este parece também não ter influenciado a reação. De Laat *et al.* (2004) verificaram que este ião teria uma menor influência no processo de foto-Fenton, não atrasando tanto a degradação da atrazina como outros iões (Cl^- e SO_4^{2-}). Isto pode dever-se ao facto de o NO_3^- não complexar com o ferro nem reagir com o radical HO^\bullet .

A presença da espécie carbonatada HCO_3^- parece não ter atrasado o processo de degradação da OTC apesar de esta competir com os contaminantes orgânicos pelo radical HO^\bullet [Klamerth *et al.*, 2009]. É também importante mencionar que a presença do ácido oxálico pode diminuir a interferência dos iões testados no processo de foto-fenton. Estes iões podem formar radicais na presença de luz que competem com outros interferentes para se ligarem ao ferro existente em solução pelo que o ácido oxálico, ao formar complexos com o ferro, diminui a hipótese desses radicais se ligarem ao ferro.

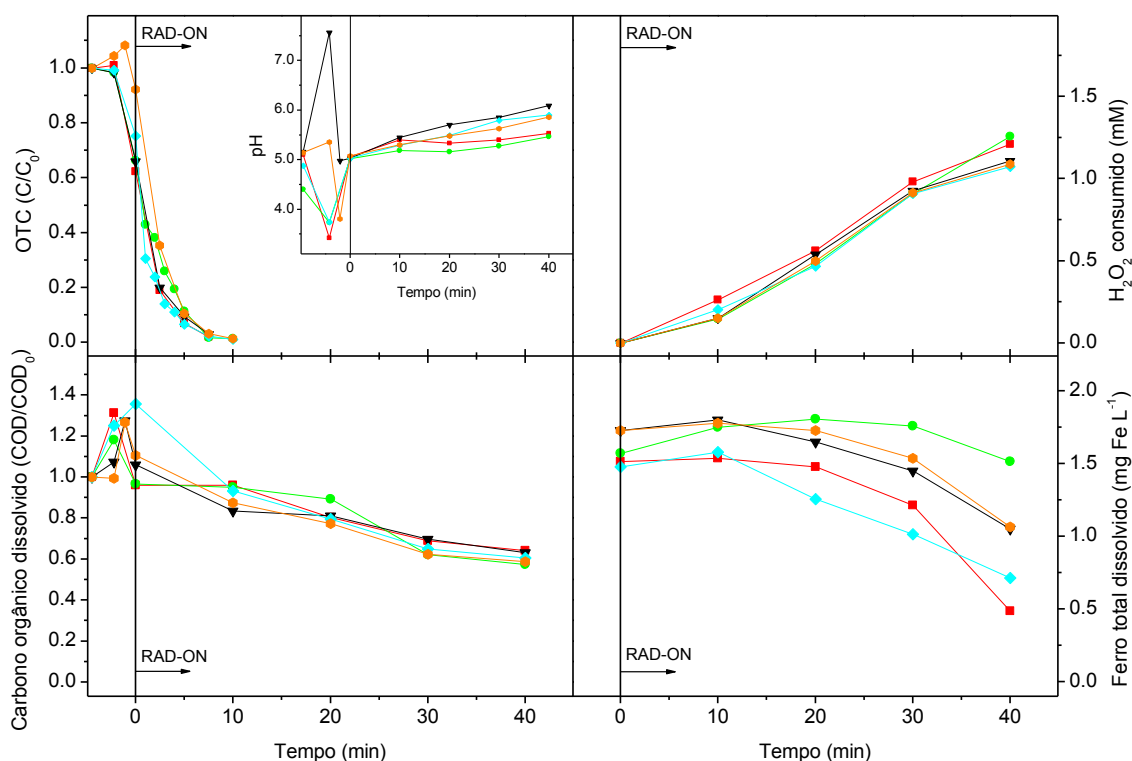


Figura 18: Resultados da degradação da OTC na presença de diferentes iões em solução, utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III) e 1 g L^{-1} de cada ião, a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ sem iões; ● cloretos; ▼ carbonatos; ◆ sulfatos; ■ nitratos)

3.4.6 - Influência de ácidos húmicos em solução

Verifica-se que na presença de ácidos húmicos é necessário um maior tempo de reacção para degradar completamente a OTC relativamente às experiências de foto-Fenton realizadas anteriormente sem interferentes a pH 5,0 (figura 19). Esta degradação mais lenta ($5,3 \pm 0,2 \text{ L kJ}^{-1}$), aliada a uma fraca mineralização (cerca de 30%) e a um baixo consumo de H_2O_2 nos primeiros minutos, vai de encontro ao encontrado na Literatura. À semelhança de Lindsey & Tarr (2000), observa-se uma diminuição da cinética de reacção na presença de ácidos húmicos e, consequentemente, uma menor eficiência da reacção. Isto deve-se, muito provavelmente, ao facto dos ácidos húmicos reagirem com o HO^\bullet e também se ligarem ao ferro existente em solução, o que pode diminuir a cinética da reacção e consequentemente não permitir uma degradação tão rápida da OTC.

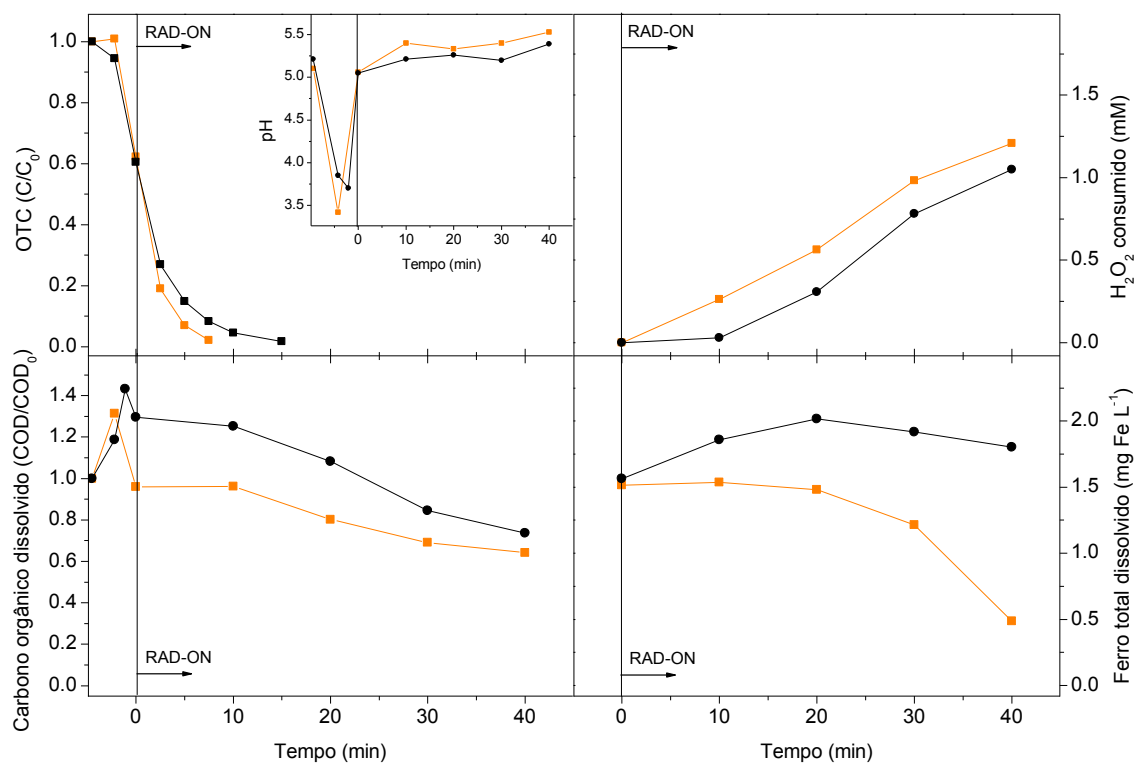


Figura 19: Resultados da degradação da OTC na presença de ácidos húmicos (18 mL), utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III), a pH 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ sem ácidos húmicos; ● com ácidos húmicos)

3.4.7 - Ensaio em Instalação-piloto com CPC com radiação solar

Os resultados obtidos no ensaio realizado na instalação piloto (figura 20) mostram que a degradação da OTC é ainda mais rápida nas condições da instalação-piloto de CPC com radiação solar do que com radiação solar simulada. Ainda antes de atingir $0,5 \text{ kJ L}^{-1}$, a concentração de OTC já era inferior ao LOQ do equipamento enquanto isso apenas se verificou no Suntest pouco antes de ser acumulado 1 kJ L^{-1} . Esta rápida degradação verificada sob radiação solar natural não permitiu obter as velocidades de degradação da OTC. Apenas ao início da reacção ($t = 0$) se encontrou o valor da concentração da OTC acima do LOQ o que não tornou possível obter as constantes cinéticas com apenas um ponto cujo valor foi quantificável. A eficiência deste processo pode ser ainda comprovada quando comparada com os resultados obtidos por Prato-Garcia *et al.* (2009) que, numa instalação semelhante, necessitou de cerca de 1200 kJ L^{-1} para degradar completamente 200 mg L^{-1} de fenol, a pH 5,6 e utilizando 20 mg L^{-1} de ferro (III), 300 mg L^{-1} de oxalato e 1100 mg L^{-1} ($\sim 32 \text{ mM}$) de H_2O_2 .

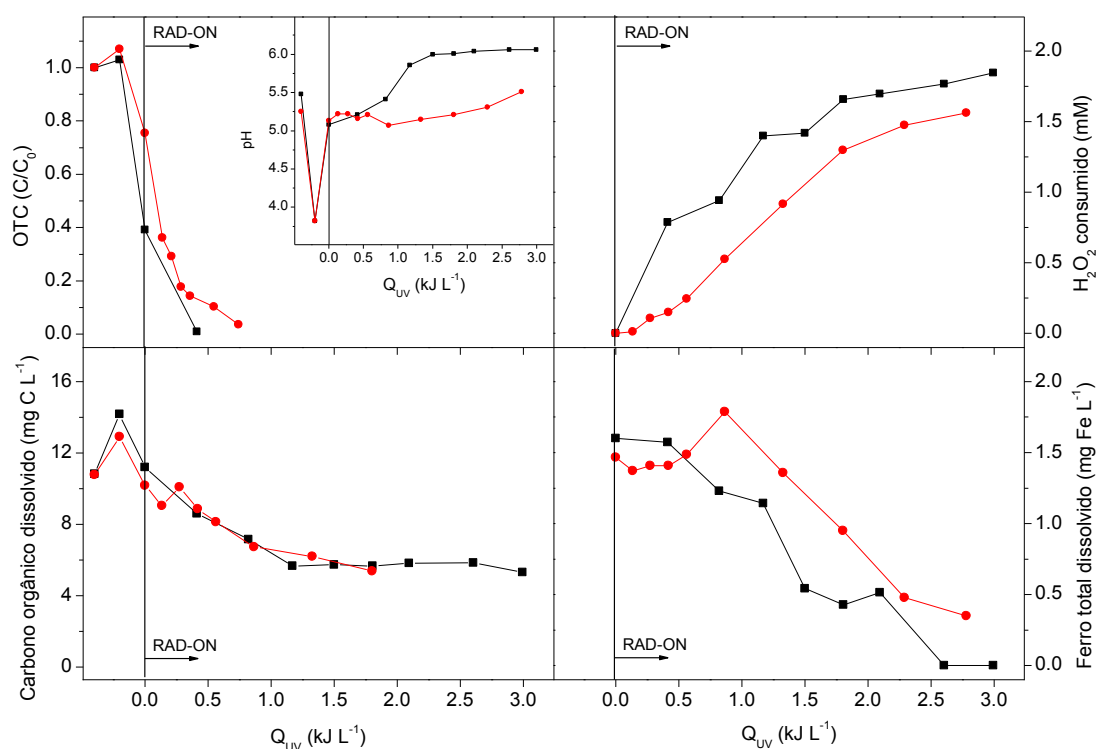


Figura 20: Comparação dos resultados da degradação da OTC no Suntest e na instalação-piloto com CPC, utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III), a um pH inicial de 5,0. Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ Radiação solar natural; ● Radiação solar simulada - Suntest)

É ainda possível constatar que as taxas de mineralização são semelhantes para ambas as condições de radiação, atingindo aproximadamente os 55%. Apenas de realçar que, ao contrário dos gráficos relativos às experiências anteriores, o gráfico

da figura 20 apresenta no eixo das abcissas a dose de energia UV acumulada por litro de solução e não o tempo da experiência.

Nas experiências realizadas na instalação-piloto não foi adicionado ácido oxálico para além da adição inicial antes do início da experiência, de forma a avaliar o desempenho da reação. Assim, pode verificar-se que a concentração de ferro total dissolvido apresenta perfis relativamente semelhantes sendo que, sob radiação solar natural, este já não era detetado ferro após a acumulação de cerca de $2,5 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$. O consumo de H_2O_2 foi bastante rápido desde o início da reação, estabilizando a partir dos cerca de $2,0 \text{ kJ L}^{-1}$. Aproximadamente pela mesma altura, a concentração de ferro total em solução diminuiu consideravelmente sendo já quase inexistente no final da reação. Isto pode dever-se ao facto do ácido oxálico ter sido consumido, não permitindo que o ferro ainda existente em solução se possa ligar àquele e, consequentemente, que este já não seja detetado. No caso de Prato-Garcia *et al.* (2009), verifica-se o consumo total do H_2O_2 existente em solução após cerca de 1000 kJ L^{-1} de energia acumulada a pH 5,6, mas com concentrações dos reagentes superiores às utilizadas neste estudo - 500 mg L^{-1} de fenol, 20 mg L^{-1} de ferro (III), 300 mg L^{-1} de oxalato (razão molar de 1:15) e 1100 mg L^{-1} ($\sim 32 \text{ mM}$) de H_2O_2 -.

3.5 - Oxidação da OTC por Foto-Fenton com citrato de Fe (III)

3.5.1 - Influência do pH inicial

O complexo citrato de ferro (III) mostrou ser bastante eficiente na degradação da OTC em água desionizada visto que o antibiótico apresentava já valores de concentração abaixo do limite de quantificação ($\sim 0,33 \text{ mg L}^{-1}$) do método utilizado antes dos 10 minutos de reação (figura 21). Não se verificam grandes diferenças entre as velocidades de degradação da OTC ($k = 23 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH 3,6 e 5,0) nas diferentes condições testadas. No entanto, a pH 5,0, a OTC levou mais tempo a ser degradada. Elevada eficiência apresenta também Perini *et al.* (2013), em que é alcançada a degradação de 25 mg L^{-1} de ciprofloxacina a pH 4,5 em cerca de 10 minutos de reação, utilizando 204 mg L^{-1} de H_2O_2 e 9 mg L^{-1} de citrato de ferro (III).

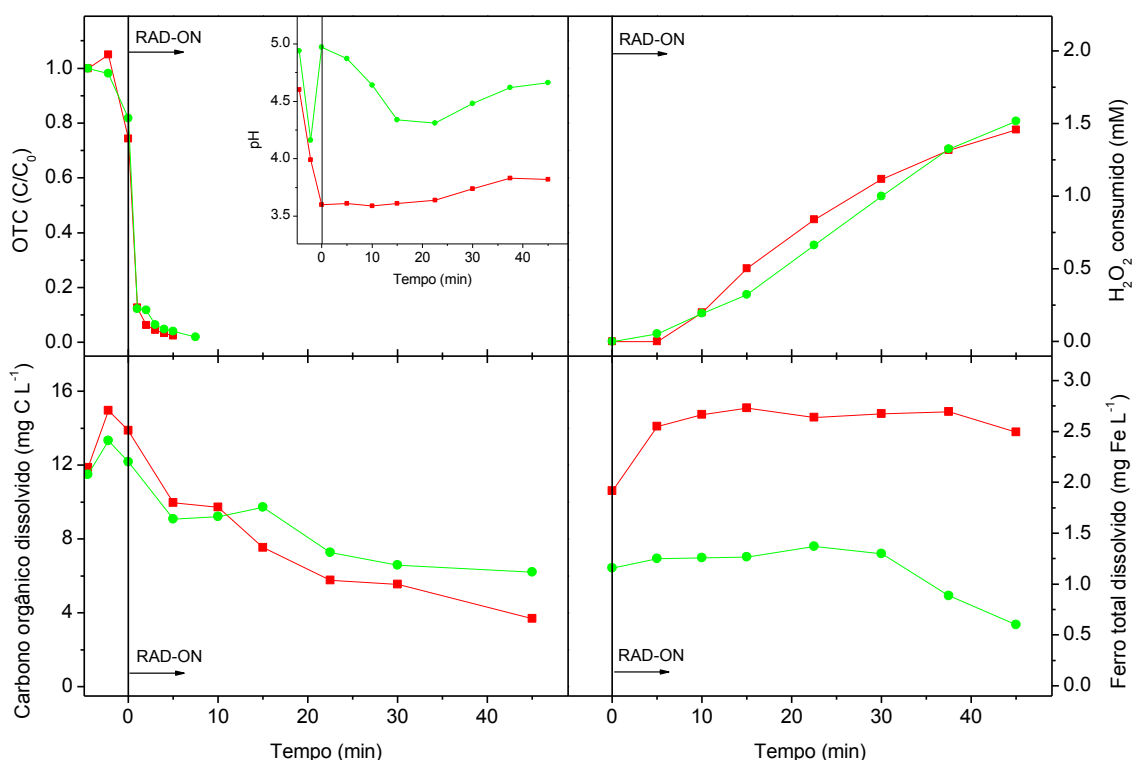


Figura 21: Resultados da degradação da OTC a vários pH iniciais da reação, utilizando 2 mg L^{-1} de citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ pH não ajustado $\sim 3,6$; ● pH = 5,0)

A nível de mineralização, à semelhança dos resultados obtidos com o oxalato de ferro (III), verificam-se maiores percentagens de mineralização a pH mais baixos (cerca de 70% a pH 3,6 contra 50% a pH 5,0). Estes resultados apresentam menores taxas de mineralização, a pH 5,0, quando comparados, por exemplo, com Perini *et al.* (2013), que atinge cerca de 60% de mineralização do antibiótico também após 45 minutos de reação, a pH 4,5 e nas condições já referidas acima (secção 3.4.2).

Relativamente ao consumo de H_2O_2 , verifica-se que este é ligeiramente maior a pH mais baixos. A pH mais altos, parte do ferro pode precipitar e deixa de estar tão disponível para reagir com o H_2O_2 [Batista & Nogueira, 2012]. A comparação do consumo de H_2O_2 com outros trabalhos não poderá ser tão evidente visto que são efetuadas várias adições ao longo das experiências, ao contrário da maioria dos trabalhos, em que o H_2O_2 é apenas adicionado no início da experiência. Ainda assim, verifica-se um consumo de cerca de 51 mg L^{-1} de H_2O_2 após 45 minutos de reação, a pH 5,0, enquanto Perini *et al.* (2013) atingem um consumo de aproximadamente $163,2 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 durante 90 minutos (pH 4,5), o que é substancialmente mais elevado apesar do dobro do tempo da reação e da experiência se realizar a um pH mais baixo, logo mais favorável.

Comparando o comportamento da OTC em água desionizada, no que diz respeito à influência do pH inicial, o processo de foto-Fenton testado evidencia uma maior eficiência com o citrato de ferro (III), dadas as maiores constantes cinéticas obtidas. No entanto, com este complexo atingem-se taxas de mineralização mais baixas, quando comparadas com as obtidas através da utilização de oxalato de ferro (III).

Huang *et al.* (2012) apresentam também maiores eficiências de degradação de $20 \text{ }\mu\text{M}$ (aproximadamente $4,57 \text{ mg L}^{-1}$) de BPA (bisfenol A), durante 120 minutos de irradiação, com $51,62 \text{ mg L}^{-1}$ do complexo oxalato de ferro (III) em comparação com $51,62 \text{ mg L}^{-1}$ do complexo do citrato de ferro (III), utilizando $0,1 \text{ mM}$ ($\sim 3,4 \text{ mg L}^{-1}$) iniciais de H_2O_2 a pH 6,2. No entanto, apesar do elevado pH testado, as percentagens de degradação do BPA mostraram-se bastante baixas, não ultrapassando os 40% para o oxalato de ferro (III) e degradando pouco mais que 20% na presença de citrato de ferro (III).

Por seu lado, Perini *et al.* (2013) observaram uma maior eficiência do processo com o citrato de ferro (III), tendo sido utilizada a mesma concentração para os dois complexos (9 mg L^{-1}) a pH 4,5 e com 204 mg L^{-1} de H_2O_2 . A degradação da ciprofloxacina foi quase de 100% após 10 minutos de reação; no entanto, a mineralização do composto foi superior no caso do citrato de ferro (III), visto que atingiu quase os 70% contra os cerca de 40% alcançados pelo oxalato de ferro (III), ambos após 120 minutos de irradiação.

3.5.2 - Influência da Temperatura

Relativamente à influência da temperatura na reacção, verifica-se uma degradação mais rápida a temperaturas mais altas ($k = 23 \pm 4 \text{ L kJ}^{-1}$ a 25°C ; $k = 7,2 \pm 0,3 \text{ L kJ}^{-1}$ a 10°C), o que é esperado segundo a Literatura (figura 22). A temperaturas mais elevadas, a regeneração de Fe^{3+} para Fe^{2+} é mais rápida, permitindo uma maior produção de radicais HO^\bullet e acelerando assim a reacção [Zapata *et al.*, 2009].

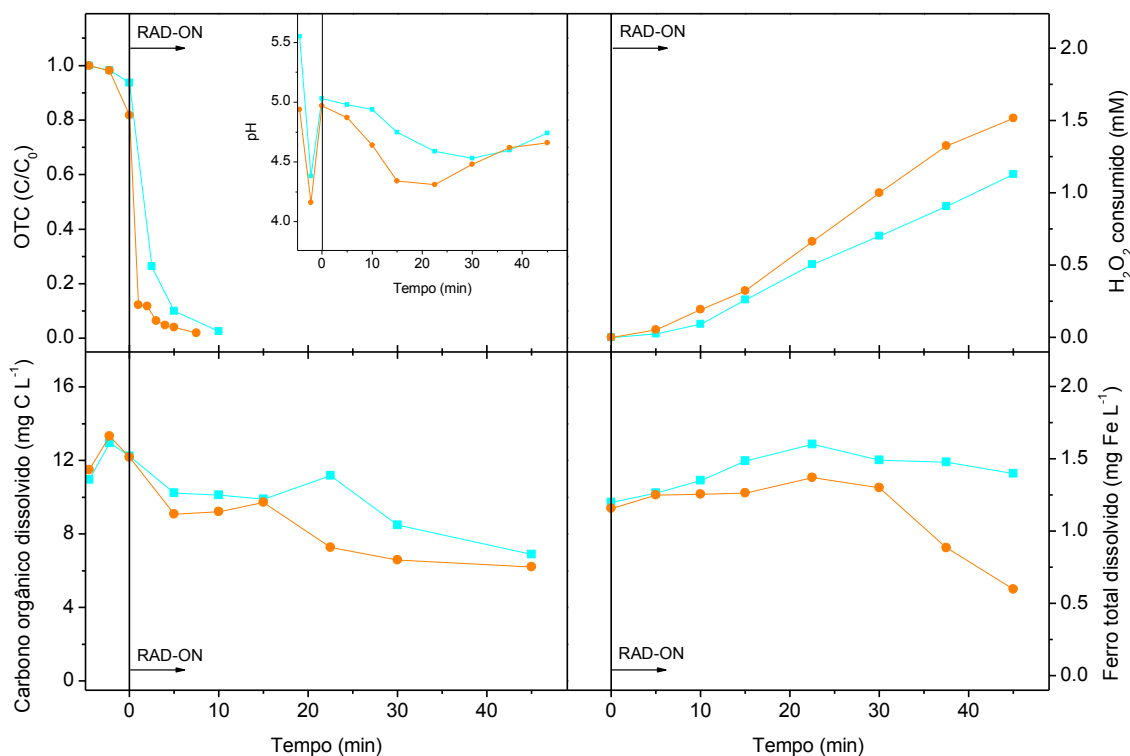


Figura 22: Resultados da degradação da OTC a várias temperaturas da reacção, utilizando 2 mg L^{-1} de citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (■ $T = 10^\circ\text{C}$; ● $T = 25^\circ\text{C}$)

Apesar de apresentarem perfis diferentes, as curvas de mineralização do composto atingem taxas de mineralização semelhantes (cerca de 50% do COD inicial), sendo que a 25°C , esta é ligeiramente superior.

A quantidade de ferro dissolvido existente no final da experiência é menor a temperaturas mais elevadas visto que a cinética de reacção é maior a temperaturas mais elevadas [Zapata *et al.*, 2009], tal como explicado acima. Este fenómeno pode levar a um desaparecimento mais rápido do citrato, levando a que haja menos citrato disponível para complexar o ferro e mantê-lo solúvel.

Em ambas as experiências, a concentração inicial de ferro total nunca chegou a atingir os 2 mg L^{-1} que seriam de esperar teoricamente, à semelhança das experiências realizadas com o oxalato de ferro (III). Este fenómeno pode ser explicado pelas mesmas razões que as do oxalato, ou seja, parte do ferro em solução pode

precipitar em poucos minutos (principalmente a pH mais elevados) [Batista & Nogueira, 2012] e/ou pode complexar com a OTC em vez de reagir com o H_2O_2 [Figuerola & Mackay, 2005; Silva *et al.*, 2010; Tokumura *et al.*, 2011].

3.6 - Ensaios com Efluente de Truticultura

Os ensaios com efluente de truticultura e os dois complexos de Fe diferentes apresentam resultados semelhantes no que diz respeito à degradação da OTC para diferentes pH iniciais (figura 23), dado o antibiótico desaparecer em pouco mais de 5 minutos de reação. No entanto, a pH não ajustado, a cinética de degradação é mais rápida, tanto no caso do oxalato ($k = 9,59 \pm 0,04 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH não ajustado ($\sim 4,0$); $k = 5,6 \pm 0,4 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH 5,0) como no caso do citrato ($k = 6,6 \pm 0,4 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH não ajustado ($\sim 4,8$); $k = 3 \pm 1 \text{ L kJ}^{-1}$ a pH 5,0), sendo globalmente mais rápidas no caso do oxalato de ferro (III). A mineralização do composto apresenta algumas diferenças conforme o complexo de ferro (III) utilizado. Uma maior percentagem da OTC é mineralizada com o oxalato ($\sim 65\%$) quando comparado com o citrato ($\sim 50\%$) a pH não ajustado. Precisamente o contrário ocorre a pH 5,0 pois atinge-se uma maior mineralização com o citrato ($\sim 57\%$) do que com o oxalato ($\sim 35\%$). Neste caso, ocorre uma maior subida do pH da solução, o que pode dificultar a continuação do processo de mineralização.

O consumo de H_2O_2 não apresenta diferenças visíveis, seja entre os dois complexos, seja entre os diferentes pH iniciais testados.

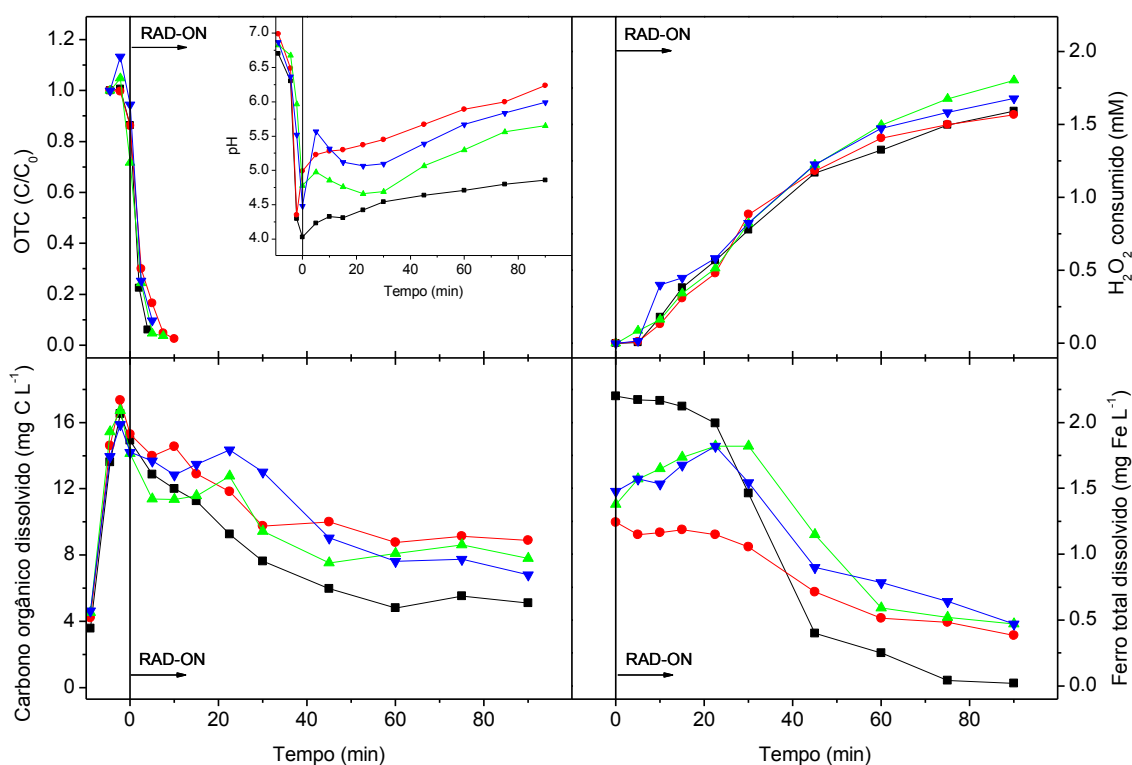


Figura 23: Resultados da degradação da OTC num efluente de truticultura, a diferentes pH iniciais da reacção, utilizando 2 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III) e citrato de ferro (III). Perfis da concentração de OTC e COD, de H_2O_2 consumido, da concentração de ferro total dissolvido e de pH ao longo da experiência (oxalato: ■ pH não ajustado $\sim 4,0$, ● pH = 5,0; citrato: ▲ pH não ajustado $\sim 4,8$, ▼ pH = 5,0)

Trovó *et al.* (2008) apresentam também uma degradação total de vários produtos farmacêuticos (42 mg L^{-1} de amoxicilina, 20 mg L^{-1} de bezafibrato e 15 mg L^{-1} de paracetamol) em menos de 10 minutos de reacção, utilizando 34 mg L^{-1} de H_2O_2 e 98 mg L^{-1} de oxalato de ferro (III). Por exemplo, no caso da amoxicilina (antibiótico que é normalmente usado para o mesmo fim que a oxitetraciclina), verificou-se uma cinética de $2,0 \text{ min}^{-1}$ sendo que cerca de 85% do composto foi degradado em apenas 1 minuto. No entanto, há outras condicionantes que não permitem fazer uma comparação direta com os resultados obtidos neste estudo, já que os autores testaram a eficiência do processo num efluente com mais interferentes presentes em solução. Por outro lado, a degradação dos produtos também terá sido mais rápida devido ao facto da reacção ter decorrido a pH 2,5, o que torna a reacção de foto-Fenton mais favorável [Malato *et al.*, 2009; Batista & Nogueira, 2012].

Comparativamente aos resultados obtidos com água desionizada, as experiências realizadas com o efluente de truticultura mostram-nos menores constantes cinéticas e taxas de mineralização mais incompletas (anexo **B**). Assim, a matriz da solução parece ter um papel importante na eficiência do processo de foto-Fenton testado, provavelmente devido à elevada concentração de matéria orgânica existente, da ordem dos 109 mg L^{-1} como CQO (tabela **8**), que diminui a eficiência da reacção [Lindsey & Tarr, 2000; Jiao *et al.*, 2008], atrasando assim a degradação do composto.

4. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

4.1. Conclusões

O processo homogéneo alternativo de foto-Fenton testado surge como uma opção para o tratamento de antibióticos administrados em aquacultura e para os quais não existe ainda um tratamento eficiente.

Os ensaios preliminares efetuados utilizando ferro (II) justificam o uso deste novo processo com complexos de ferro (III) já que no primeiro caso a OTC pode complexar com o ferro, evitando a sua correta deteção por HPLC. Desta forma, não é possível afirmar se o antibiótico está efetivamente a ser degradado ou se está complexado com o ferro.

Já com os complexos de ferro (III), definiu-se inicialmente 2 mg L^{-1} como a concentração óptima de ferro (III) para aplicação num efluente real, dado o limite de descarga imposto pela Legislação Portuguesa no DL 236/98. Relativamente aos vários parâmetros testados com o oxalato de ferro (III), a reação apresenta uma maior eficiência à medida que se aumenta a acidez da solução. No entanto, devido às diferenças mínimas de mineralização (~55%) obtidas, 5,0 foi o valor de pH ótimo definido para as experiências seguintes de modo a se poder aproximar mais do pH apresentado pelos efluentes de truticultura e também de modo a reduzir possíveis custos de neutralização inicial e acidificação final. A OTC apresenta maiores velocidades de degradação e taxas de mineralização mais completas a temperaturas mais elevadas. Ao mesmo tempo a aplicação deste processo também é favorável a 10°C , temperatura comum de crescimento das trutas. Por último, a eficiência da degradação da OTC é maior a intensidades de radiação menores (250 W m^{-2}) apresentando constantes cinéticas mais elevadas, o que vai de encontro à pouca informação existente na Literatura já que poucos estudos se focam na influência da intensidade de radiação incidente. No entanto, este fenómeno pode estar relacionado com a sensibilidade do ácido oxálico à luz, sendo que oxálico pode ter sido mais rapidamente decomposto a intensidades de radiação mais elevadas.

A presença de iões em solução parece não ter atrasado visivelmente a degradação da OTC, apesar da influência negativa destes no processo de foto-Fenton mencionada pela Literatura. Pelo contrário, os ácidos húmicos diminuem a eficiência da reação de foto-Fenton, atrasando a degradação da OTC. Neste caso, porque a degradação da OTC é mais lenta, a concentração de ferro é ainda bastante elevada no fim da reação e a mineralização é muito incompleta, atingindo apenas os 30%.

Finalmente, os resultados obtidos permitem dizer que a degradação da OTC por foto-Fenton é mais rápida sob radiação solar natural (com velocidades de reação demasiado rápidas para obter constantes cinéticas) do que sob radiação solar simulada ($k = 3,4 \pm 0,3 \text{ kJ L}^{-1}$). A pH 5,0 e com radiação solar, o antibiótico já não era detetado após a acumulação de $0,5 \text{ kJ L}^{-1}$, uma menor quantidade de energia necessária para degradar completamente o antibiótico em relação ao verificado no Suntest (cerca de $1,0 \text{ kJ L}^{-1}$). Desta forma, e apesar de as taxas de mineralização terem sido semelhantes (~55%), o processo de foto-Fenton testado parece ser mais eficiente na presença de radiação solar natural.

O processo homogêneo de foto-Fenton desenvolvido também mostrou ser bastante eficiente na degradação da OTC em água desionizada usando o complexo citrato de ferro (III). À semelhança do oxalato, a reação de foto-Fenton revelou-se mais eficiente a pH mais baixos, apresentando taxas de mineralização de cerca de 50%, valores que, apesar de ligeiramente inferiores, não representam uma grande diferença entre os dois complexos testados. Assim, pelas mesmas razões que para o oxalato, definiu-se 5,0 como o pH ótimo. Utilizando o citrato, as velocidades de degradação da OTC também são beneficiadas com temperaturas de reação mais elevadas, verificando-se, no entanto, taxas de mineralização de 50% para as diferentes temperaturas, semelhantes às obtidas com o oxalato (~55%).

Relativamente à eficiência do processo de foto-Fenton testado no efluente de truticultura, o principal objeto de estudo deste trabalho, verificam-se algumas diferenças no que diz respeito à utilização, quer do oxalato, quer do citrato de ferro (III). As velocidades de degradação da OTC são semelhantes apesar de o Fe(III)-Ox apresentar constantes cinéticas ligeiramente superiores, tanto a pH não ajustado como a pH 5,0. No entanto, a este último pH, a mineralização é mais incompleta (35%) com este mesmo complexo quando comparada com a obtida com o citrato (~57%). Parâmetros como o consumo de H_2O_2 e a concentração de ferro em solução não permitem estabelecer uma diferença significativa entre a eficiência do processo com ambos os complexos, visto apresentarem comportamentos semelhantes. Constata-se também que a eficiência do processo é tanto maior quanto mais ácido for o pH a que a reação decorre.

Conclui-se assim que o processo homogêneo alternativo de foto-Fenton, usando complexos de ferro (III) com os ligandos orgânicos ácido oxálico e ácido cítrico, se revelou eficiente na degradação da OTC, tanto em água desionizada como no caso do efluente de truticultura, apesar das taxas de mineralização nunca serem completas. No entanto, no caso do Fe(III)-Cit, o processo revelou-se mais instável pois

as constantes cinéticas obtidas são inferiores e com erros relativos bem mais elevados, o que pode indicar uma maior influência dos possíveis interferentes em solução com este complexo quando comparado com o Fe(III)-Ox. No entanto, o Fe(III)-Cit apresenta maiores taxas de mineralização, pelo que não é possível afirmar com certeza qual o melhor complexo para este processo alternativo, sendo necessários futuros estudos mais pormenorizados de modo a perceber qual dos complexos será mais vantajoso para cada caso específico. Por exemplo, no caso do tratamento de um efluente de truticultura com OTC por POA com posterior tratamento biológico, seria mais vantajoso o uso do Fe(III)-Cit dadas as maiores taxas de mineralização atingidas e, consequentemente, uma maior biodegradabilidade do efluente e menor toxicidade.

4.2. Perspetivas de Trabalho Futuro

O trabalho realizado deixa ainda algumas questões em aberto relativamente à aplicação deste processo de foto-Fenton na degradação da OTC, bem como sobre o comportamento deste antibiótico e a sua afinidade com o ferro.

Visto que a mineralização do antibiótico é sempre incompleta, sugere-se um estudo mais exaustivo de modo a apurar melhor os compostos intermediários que se formam durante a reação, bem como a sua interferência no processo. O facto de a mineralização ter atingido os mesmos valores, tanto sob radiação solar simulada como sob radiação solar natural, pode sugerir que, por muito eficiente que seja o processo, os intermediários formados podem estar a reagir com o composto, impedindo-o de ser alvo de uma mineralização mais completa.

A opção pelo complexo de ferro a usar para este processo de foto-Fenton também poderá ser estudada com maior pormenor, dadas as diferenças verificadas nos resultados utilizando o ácido oxálico e o ácido cítrico, bem como as diferentes eficiências em matrizes com características diferentes.

Os fenómenos de complexação do ferro com a OTC (e possivelmente com outros antibióticos) são, no entanto, o alvo de maior atenção visto que ainda falta perceber muito do comportamento do ferro sob diferentes condições experimentais, e quando na presença destes antibióticos. Perceber melhor como a combinação de vários factores (variações de pH, temperatura, intensidade de radiação, etc.) pode afetar o processo de foto-Fenton ou outros processos de fotocatalise na presença de ferro seria importante para otimizar os tratamentos de efluentes de truticulturas (e não só) e encontrar, assim, uma forma mais eficiente de preservar o ecossistema envolvente.

5. Bibliografia

- Aitcheson, S. J., Arnett, J., Murray, K. R., Zhang, J. (2000). Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption. *Aquaculture* 183, 269–284.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59.
- Álvarez, O. G. (2009). Procesos fotoquímicos de oxidación para el tratamiento de sulfametoxazol en solución acuosa. Integración con un reactor biológico SBBR. Tesis Doctoral, University of Barcelona. Barcelona.
- Batista, A. P. S. & Nogueira, R. F. P. (2012). Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 232, 8-13.
- Bebak-Williams, J., Bullock, G., Carson, M. C. (2002). Oxytetracycline residues in a freshwater recirculating system. *Aquaculture* 205, 221–230.
- Bebak-Williams, J., Noble, A., Bowser, P. R. & Wooster, G. A. (2002). *Fish Health Management* - capítulo 13, pp 427-465. Retirado de: Timmons, M. B., Ebeling, J. M., Wheaton, F. W., Summerfelt, S. T., Vinci, B. J. (2002). *Recirculating Aquaculture Systems* - 2ª edição. Cayuga Aqua Venturas. Ithaca, Nova Iorque, Estados Unidos da América.
- Benbrook, C. M. (2002). *Antibiotic Drug Use in U.S. Aquaculture*. The Northwest Science and Environmental Policy Center. Sandpoint, Idaho.
- Bergheim, A. & Brinker, A. (2003). Effluent treatment for flow through systems and European Environmental Regulations. *Aquacultural Engineering* 27, 61-77.
- Boaventura, R., Pedro, A. M., Coimbra, J., Lencastre, E. (1997). Trout farm effluents: characterization and impact on the receiving streams. *Environmental Pollution*, Vol. 95, No. 3, pp. 379-387.
- Burridge, L., Weis, J. S., Cabello, F., Pizarro, J., Bostick, K. (2010). Chemical use in salmon aquaculture: A review of current practices and possible environmental effects. *Aquaculture* 306, 7–23.
- Cabello, F. C. (2006). Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology* 8(7), 1137–1144.
- Chen, W-R & Huang, C-H. (2009). Transformation of Tetracyclines Mediated by Mn(II) and Cu(II) Ions in the Presence of Oxygen. *Environmental Science & Technology* 43, 401–407.
- Cole, D. W., Cole, R., Gaydos, S. J., Gray, J., Hyland, G., Jacques, M. L. & Au, W. W. (2009). Aquaculture: Environmental, toxicological, and health issues. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212(4), 369-377.
- Cripps, S. J. & Bergheim, A. (2000). Solids management and removal for intensive land-based aquaculture production systems. *Aquacultural Engineering* 22, 33 – 56.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* 46, 1947-1957.
- Doi, A. M. & Stoskopf, M. K. (2000). The Kinetics of Oxytetracycline Degradation in Deionized Water under Varying Temperature, pH, Light, Substrate, and Organic Matter. *Journal of Aquatic Animal Health* 12:246–253.
- Esteban, A. & Crilly, R. (2012). *Fish Dependence – 2012 Update*. Ocean 2012.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) (2012). *The State of World Fisheries and Aquaculture*. Fisheries and Aquaculture Department. Rome, Italy.
- FEAP (Federation of European Aquaculture Producers) (2009). List of Licensed Veterinary Medicines. FEAP Fish Health WG.

- FEAP (Federation of European Aquaculture Producers). Annual Report 2011.
- Feng, X., Wang, Z., Chen, Y., Tao, T., Wu, F. (2012). Multivariate-Parameter Optimization for Photodegradation of Tetracycline by Fe(III)-Citrate Complexes at Near-Neutral pH. *Journal of Environmental Engineering* 138, 873-879.
- Galvez, J. B. & Malato, S. (2003). *Solar Detoxificatio*, pp. 1-239. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., & Fernández-Alba, A. R. (2003). Photo-fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, 50(1), 71-78.
- Gogate, P. R. & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 553–597.
- Gogate, P. R. & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8, 501–551.
- Grigorakis, K., & Rigos, G. (2011). Aquaculture effects on environmental and public welfare – The case of Mediterranean mariculture. *Chemosphere*, 85(6), 899-919.
- Gu, C. & Karthikeyan, K. G. (2005). Interaction of Tetracycline with Aluminum and Iron Hydrous Oxides. *Environmental Science and Technology* 39, 2660-2667.
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 10–26.
- Hochheimer, J. N. (2003). *Aquacultural effluents: overview of EPA's guidelines and standards*. Retirado de: Summerfelt, R. C. & Clayton, R. D. (2003). *Aquaculture effluents: overview of EPA guidelines and standards and BMPs for ponds, raceways, and recycle culture systems*. Conferência realizada em Ames, Iowa. Publication Office, North Central Regional Aquaculture Center, Iowa State University, Ames, Iowa.
- Huang, M., Brigante, M., Wu, F., Hanna, K., Mailhot, G. (2012). Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239, 17–23.
- Hughes, S., Rose, J. B. (2011). *Governing Aquaculture for Human Security*. Retirado de: Taylor, W. W., Lynch, A. J. & Schechter, M. G. (2011). *Sustainable Fisheries: Multi-Level Approaches to a Global Problem*. American Fisheries Society.
- Instituto Nacional de Estatística (INE) e Direção-Geral de Recursos Naturais, Segurança e Serviços Marítimos (DGRM). (2012). *Estatísticas da Pesca 2011*. Instituto Nacional de Estatística, I.P. Lisboa, Portugal.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W. J., Jung, J. & Greaves, J. (2010). Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 78(5), 533-540.
- Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L., Chen, L. (2008). Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences* 20, 806–813.
- Jokumsen, A. & Svendsen, L. M. (2010). Farming of Freshwater Rainbow Trout in Denmark. DTU Aqua report no. 219-2010. Charlottenlund. National Institute of Aquatic Resources, Technical University of Denmark, 47 p.
- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Maldonado, M. I., Coronado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today* 144, 124–130.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.

- Lalumera, G. M., Calamari, D., Galli, P., Castiglioni, S., Crosa, G. & Fanelli, R. (2004). Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy. *Chemosphere*, 54(5), 661-668.
- Le François, N. R., Jobling, M., Carter, C., Blier, P. U. (2010). *Finfish Aquaculture Diversification*. CAB International.
- Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y., Li, K. (2008). Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 1, pp. 80–86.
- Lindsey, M. E. & Tarr, M. A. (2000). Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 34, 444-449.
- Maillard, V. M., Boardman, G. D., Nyland, J. E., Kuhn, D. D. (2005). Water quality and sludge characterization at raceway-system trout farms. *Aquacultural Engineering* 33, 271-284.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P. Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1–59.
- Martins, C. I. M., Eding, E. H., Verdegem, M. C. J., Heinsbroek, L. T. N., Schneider, O., Blancheton, J. P., d'Orbcastel, E. R., Verreth, J. A. J. (2010). New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability. *Aquacultural Engineering*, 43 (3), 83-93.
- Noga, E. J. (2010). *Fish disease: diagnosis and treatment* - Second Edition. Wiley-Blackwell. 519 pp.
- Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., da Silva, M. R. A. & Villa, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova* 30 (2), 400-408.
- Pereira, J. H. O. S., Reis, A. C., Queirós, D., Nunes, O. C., Borges, M. T., Vilar, V. P., Boaventura, R. A. R. (2013). Insights into Solar TiO₂-Assisted Photocatalytic Oxidation of Two Antibiotics Employed in Aquatic Animal Production, Oxolinic acid and Oxytetracycline. *Science of the Total Environment* 463–464, 274–283.
- Perini, J. A. L., Perez-Moya, M., Nogueira, R. F. P. (2013). Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 259, 53-58.
- Piedrahita, R. H. (2003). Reducing the potential environmental impact of tank aquaculture effluents through intensification and recirculation. *Aquaculture* 226, 35–44.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A (2006): Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.
- Pouliquen, H., Delépée, R., Larhantec-Verdier, M., Morvan, M-L., Bris, H. L. (2007). Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater and seawater under abiotic conditions. *Aquaculture* 262, 23–28.
- Raj, C. B. C. & Quen, H. L. (2005). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science* 60, 5305 – 5311.
- Rigos, G. & Troisi, G. M. (2005). Antibacterial agents in Mediterranean finfish farming: A synopsis of drug pharmacokinetics in important euryhaline fish species and possible environmental implications. *Reviews in Fish Biology and Fisheries* 15, 53–73.
- Rodgers, C. J. & Furones, M. D. (2009). Antimicrobial agents in aquaculture: Practice, needs and issues. *Options Méditerranéennes, A / no. 86 - The use of veterinary drugs and vaccines in Mediterranean aquaculture*.
- Samuelsen, O. B. (1997). Efficacy of Bath-Administered Flumequine and Oxolinic Acid in the Treatment of Vibriosis in Small Atlantic Halibut. *Journal of Aquatic Animal Health*, 9(2), 127-131.

- Sapkota, R., Sapkota, A. R., Kucharsky, M., Burke, J., McKenzie, S., Walker, P., Lawrence, R. (2008). Aquaculture practices and potential human health risks: Current knowledge and future priorities. *Environment International* 34, 1215–1226.
- Sarmah, A. K., Meyer, M. T., Boxall, A. B. A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725–759.
- Serrano, P. H. (2005). *Responsible use of antibiotics in aquaculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- Sindilariu, P-D., Schulz, C, Reiter, R. (2007). Treatment of flow-through trout aquaculture effluents in a constructed wetland. *Aquaculture* 270, 92–104.
- Sindilariu, P-D., Brinker, A., Reiter, R. (2009). Waste and particle management in a commercial, partially recirculating trout farm. *Aquacultural Engineering* 41, 127–135.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181.
- Sonntag, C. von (2008). Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science & Technology* 58 (5).
- Stewart, N. T., Boardman, G. D., Helfrich, L. A. (2006). Treatment of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) raceway effluent using baffled sedimentation and artificial substrates. *Aquacultural Engineering* 35, 166–178.
- Summerfelt, R. C. (2003). *Introduction*. Retirado de: Summerfelt, R. C. & Clayton, R. D. (2003). *Aquaculture effluents: overview of EPA guidelines and standards and BMPs for ponds, raceways, and recycle culture systems*. Conferência realizada em Ames, Iowa. Publication Office, North Central Regional Aquaculture Center, Iowa State University, Ames, Iowa.
- Tokumura, M., Morito, R., Hatayama, R., Kawase, Y. (2011). Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 565-576.
- Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Malato, S. (2011). Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. *Water Research* 45, 1394-1402.
- União Europeia (UE). (2012). *Facts and figures on the Common Fisheries Policy - Basic statistical data – 2012 Edition*. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 48p.
- Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J. A., Maldonado, M. I., Malato, S. (2009). Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today* 144, 94–99.
- Zapata, A., Oller, I., Rizzo, L., Hilgert, S., Maldonado, M. I., Sánchez-Pérez, J. A., Malato, S. (2010). Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 292–298.

Webgrafia

- <http://www.aquatext.com/tables/antibiot.htm> (10 de Setembro de 2012)
- EPA (Environmental Protection Agency) → <http://www.epa.gov/> (4 de Outubro de 2012)
- FAO (Food and Agriculture Organization) → http://www.fao.org/index_en.htm (4 de Outubro de 2012)
- EAS (European Aquaculture Society) → <http://www.easonline.org/> (4 de Outubro de 2012)
- FEAP (Federation of European Aquaculture Producers) → <http://www.feap.info/default.asp> (6 de Outubro de 2012)
- UE (União Europeia) → http://europa.eu/index_pt.htm (9 de Outubro de 2012)
- http://www.ehow.com/about_5462808_trout-fish-farming.html (18 de Outubro de 2012)
- http://www.lib.noaa.gov/retiredsites/korea/korean_aquaculture/raceway.htm (18 de Outubro de 2012)
- APA (Agência Portuguesa do Ambiente) → <http://www.apambiente.pt/> (20 de Outubro de 2012)
- Dolceta – ‘Online Consumer Education’ → <http://www.dolceta.eu/portugal/Mod5/Aquacultura.html> (7 de Novembro de 2012)
- Castro e Cabero, Lda. – Truticultura do Minho → <http://www.esb.ucp.pt/pescado/truti.htm> (6 de Junho de 2013)
- <http://www.jorgefao.com.pt/index.php/atividade-politica/354-aquacultura-no-alto-minho> (21 de Maio de 2013)

Anexos

A – Legislação Aplicável

- ➔ **Decreto-Lei n.º 184/97**, de 26 de Julho - regime jurídico dos medicamentos de uso veterinário-farmacológicos
- ➔ **Decreto-Lei n.º 236/98**, de 1 de Agosto – estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos
- ➔ **Decreto-Lei n.º 232/99**, de 24 de Junho - estabelece as normas relativas ao fabrico, autorização de introdução no mercado, armazenamento, transporte, comercialização e utilização de produtos de uso veterinário
- ➔ **Decreto-Lei n.º 245/2000**, de 29 de Setembro - regula a autorização de introdução no mercado, o fabrico, a importação e exportação, a distribuição, a cedência a título gratuito, a detenção ou posse e a utilização de medicamentos veterinários imunológicos. Transpõe para a ordem jurídica nacional disposições das Directivas n.ºs 91/412/CEE, de 23 de Julho, 90/676/CEE, de 13 de Dezembro, 93/40/CEE e 93/41/CEE, de 14 de Junho
- ➔ **Directiva 2001/82/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho, de 6 de Novembro de 2001, que estabelece um código comunitário relativo aos medicamentos veterinários
- ➔ **Directiva 2004/28/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Março de 2004, que altera a Directiva 2001/82/CE que estabelece um código comunitário relativo aos medicamentos veterinários
- ➔ **Directiva 2006/88/CE** do Conselho, de 24 de Outubro de 2006, relativa aos requisitos zoossanitários aplicáveis aos animais de aquicultura e produtos derivados, assim como à prevenção e à luta contra certas doenças dos animais aquáticos
- ➔ **Regulamento (CEE) n.º 2377/90** do Conselho, de 26 de Junho de 1990, que prevê um processo comunitário para o estabelecimento de limites máximos de resíduos de medicamentos veterinários nos alimentos de origem animal
- ➔ **Regulamento 1831/2003/EC**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 22 de Setembro de 2003, relativo aos aditivos destinados à alimentação animal
- ➔ **Regulamento (CE) n.º 726/2004** do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Março de 2004, que estabelece procedimentos comunitários de autorização e de fiscalização de medicamentos para uso humano e veterinário e que institui uma Agência Europeia de Medicamentos

B – Constantes cinéticas de degradação da OTC

- Fotólise:**

20 mg L⁻¹ OTC

EXP	Condições experimentais	k (L kJ ⁻¹)	R ²	S _R ² (mg ² L ⁻²)
Fotólise	T = 25 °C I = 500 W m ⁻²	0,34 ± 0,02	0,985	0,970

- Reação de foto-Fenton convencional:**

2 mg L⁻¹ Fe (II) - Influência do pH Inicial

EXP	Condições experimentais	k (L kJ ⁻¹)	R ²	S _R ² (mg ² L ⁻²)
pH = 3,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	19,7 ± 0,6	1,000	0,021
pH = 4,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	28 ± 0	1,000	0,000
pH = 5,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	25 ± 2	0,999	0,046

- Oxalato de ferro (III):**

Influência da Concentração de Ferro (III) - pH não ajustado

EXP	Condições experimentais	k (L kJ ⁻¹)	R ²	S _R ² (mg ² L ⁻²)
5 mg L ⁻¹ Fe	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	15,6 ± 0,6	0,998	0,108
2,5 mg L ⁻¹ Fe	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	8,7 ± 0,7	0,980	0,749
2,0 mg L ⁻¹ Fe	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	8,6 ± 0,5	0,988	0,422
1 mg L ⁻¹ Fe	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	9,9 ± 0,5	0,994	0,221

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Influência do pH Inicial

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
pH não ajustado ~ 4,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	6,8 ± 0,3	0,995	0,207
pH = 5,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	3,4 ± 0,3	0,991	0,317
pH = 5,5	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	4,6 ± 0,7	0,942	1,467
pH = 6,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	1,8 ± 0,1	0,987	0,278

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Influência da Temperatura

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
T = 10 °C	pH = 5,0; I = 500 W m ⁻²	2,2 ± 0,6	0,835	1,958
T = 25 °C	pH = 5,0; I = 500 W m ⁻²	3,4 ± 0,3	0,968	0,206
T = 35 °C	pH = 5,0; I = 500 W m ⁻²	15,1 ± 0,6	0,998	0,012

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Influência da Intensidade de Radiação

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
I = 250 Wm ⁻²	pH = 5,0; T = 25 °C	8,9 ± 0,9	0,960	0,917
I = 375 Wm ⁻²	pH = 5,0; T = 25 °C	7,0 ± 0,3	0,993	0,076
I = 500 Wm ⁻²	pH = 5,0; T = 25 °C	3,3 ± 0,3	0,973	0,285

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Influência do Tipo de Iões em Solução

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
Sem iões	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	8,4 ± 0,1	1,000	0,004
Cl ⁻	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	6,0 ± 0,4	0,979	0,734
SO ₄ ²⁻	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	12 ± 1	0,962	1,241
HCO ₃ ⁻	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	7,9 ± 0,5	0,997	0,126
NO ₃ ⁻	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	7,2 ± 0,3	0,999	0,083

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Influência de Ácidos Húmicos em Solução

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
Sem ácidos húmicos	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	8,4 ± 0,1	1,000	0,004
Com ácidos húmicos (COT extra = 5 mg L ⁻¹)	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	5,3 ± 0,2	0,998	0,066

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Instalação-piloto com CPC com radiação solar

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
pH = 5,0 (tanque A)	16,2 W m ⁻² (média)	ND	ND	ND
pH = 5,0 (tanque B)	16,2 W m ⁻² (média)	ND	ND	ND

ND → as velocidades de reação são demasiado rápidas para obter constantes cinéticas...

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Oxalato – Efluente de Truticultura

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
pH não ajustado	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	9,59 ± 0,04	1,000	0,001
pH = 5,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	5,6 ± 0,4	0,994	0,279

- Citrato de ferro (III):**

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Citrato – Influência do pH Inicial

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
pH não ajustado	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	23 ± 3	0,995	0,349
pH = 5,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	23 ± 4	0,983	1,084

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Citrato – Influência da Temperatura

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
Temp = 25,0 °C	pH = 5,0; I = 500 W m ⁻²	23 ± 4	0,983	1,084
Temp = 10,0 °C	pH = 5,0; I = 500 W m ⁻²	7,2 ± 0,3	0,999	0,082

2 mg L⁻¹ Fe(III)-Citrato – Efluente de Truticultura

EXP	Condições experimentais	k (L kJ⁻¹)	R²	S_R² (mg² L⁻²)
pH não ajustado	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	6,7 ± 0,4	0,999	0,089
pH = 5,0	T = 25 °C; I = 500 W m ⁻²	3 ± 1	0,906	12,617